Доклады Академии Наук СССР
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

МАТЕМАТИКА

А. ГЕЛЬФОНД

О ПРИБЛИЖЕНИЯХ ТРАНСЦЕНДЕНТНЫХ ЧИСЕЛ АЛГЕБРАИЧЕСКИМИ

(*Представлено академиком И. М. Виноградовым 19 IV 1935*)

Я хочу показать, что отклонение трансцендентного числа вида a^{α}, где $a \neq 0,1$ алгебраическое, а α алгебраическое иррациональное число, от алгебраического числа θ,

$$H_0\theta^n + H_1\theta^{n-1} + \ldots + H_n = 0, \quad \max_{0 \leqslant i \leqslant n} |H_i| = H, \tag{1}$$

удовлетворяет неравенству:

$$|a^{\alpha} - \theta| > H^{-\ln\ln^{5+\varepsilon} H}, \quad \varepsilon > 0, \tag{2}$$

для всякого ε, начиная с некоторого H (1).

Для доказательства этого неравенства я воспользуюсь методом, применяемым в моей работе „Sur le septième problème de Hilbert“ (2) к доказательству трансцендентности чисел вида a^{α}, где a и α удовлетворяют ранее высказываемым условиям.

Возьмем функцию

$$\varphi(x) = \sum_{k=0}^{k=} \sum_{l=0}^{l=[\ln^{2+\eta} q]} C_{k,l}\, a^{kx} a^{\alpha l x}, \quad |C_{k,l}| < e^{q\ln^{2+\eta} q}, \ \eta > 0, \tag{3}$$

и положим

$$r_1 = [q \ln^{1+\eta} q], \quad r_2 = \left[\frac{\ln q}{5\sqrt{\ln\ln q}}\right].$$

константы λ_1, λ_2, λ_3, которые будут введены в дальнейшем, не будут зависеть от q, а только от свойств чисел a и α, а q будет предполагаться достаточно большим числом.

С помощью принципа Дирихле можно легко подобрать целые числа $C_{k,l}$, $|C_{k,l}| < e^{q\ln^{2+\eta} q}$ так, чтобы одновременно выполнялись $r_1 r_2$ неравенств

$$|\varphi^{(s)}(t)| < e^{-4q\ln^{2+\eta} q\sqrt{\ln\ln q}}, \quad 0 \leqslant s \leqslant r_1 - 1, \ 0 \leqslant t \leqslant r_2 - 1, \tag{4}$$

где s и t целые числа.

Воспользовавшись интерполяционной формулой Лагранжа в комплексной области

$$\varphi(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{\varphi(z)\,[x(x-1)\ldots(x-r_2+1)]^{r_1}\, dz}{[z(z-1)\ldots(z-r_2+1)]^{r_1}(z-x)} + \tag{5}$$

$$+ \sum_{t=0}^{t=r_2-1} \sum_{s=0}^{s=r_1-1} \frac{\varphi^{(s)}(t)}{2\pi i s!} \int_{C_t} \frac{[x(x-1)\ldots(x-r_2+1)]^{r_1}(z-t)^{s-r_1}\, dz}{[z(z-1)\ldots(z-t+1)(z-t-1)\ldots(z-r_2+1)]^{r_1}(x-z)},$$

где C есть окружность $|z|=\ln^{2+\eta}q$, а C_t окружности $|z-t|=\frac{1}{2}$, можно легко убедиться, что для выбранной нами функции $\varphi(x)$ справедливо при всяком x, $|x|\leqslant\ln^{2+2/3\eta}q$, следующее неравенство:

$$|\varphi(x)|<e^{-\frac{\eta}{20}q\ln^{2+\eta}q\sqrt{\ln\ln q}}. \tag{6}$$

Отсюда непосредственно следует, с помощью интеграла Коши, неравенство при $|x|<\ln^{2+2/3\eta}q-1$ и $0\leqslant s\leqslant[q\ln^{1+\eta}q]$

$$|\varphi^{(s)}(x)|<e^{-\frac{\eta}{25}q\ln^{2+\eta}q\sqrt{\ln\ln q}}, \tag{7}$$

иначе говоря, мы доказали, что для выбранной нами функции $\varphi(x)$ справедлива система неравенства

$$|\varphi^{(s)}(t)|<e^{-\eta/25q\ln^{2+\eta}q\sqrt{\ln\ln q}},\quad 0\leqslant s\leqslant[q\ln^{1+\eta}q],\quad 0\leqslant t\leqslant[\ln^{2+\eta/2}q]. \tag{8}$$

Положив теперь

$$P_{s,t}(a^\alpha)=\sum_{k=0}^{q}\sum_{l=0}^{[\ln^{2+\eta}q]}C_{k,l}\,a^{kx}\,a^{\alpha lx}\,(k+\alpha l)^s=ln^{-s}\,a\varphi^{(s)}(t), \tag{9}$$

мы легко можем установить неравенство:

$$|P_{s,t}(a^\alpha)-P_{s,t}(\theta)|<e^{\lambda_1 q\ln^{2+\eta}q}|a^\alpha-\theta|,\quad 0\leqslant s\leqslant[q\ln^{1+\eta}q],\quad 0\leqslant t\leqslant[\ln^{2+\eta/2}q]. \tag{10}$$

Выбрав q, положив

$$H=\left[e^{\frac{q}{\ln^{2+\eta/2}q}}\right]$$

и предположив, что

$$|a^\alpha-\theta|<H^{-\ln\ln^{5+3\eta}H}<e^{-\frac{1}{2}q\ln^{3+3\eta/2}q}, \tag{11}$$

мы получим, на основании неравенств (8), (10) и (11), что

$$|P_{s,t}(\theta)|<2e^{-\eta/25q\ln^{2+\eta}q\sqrt{\ln\ln q}},\quad 0\leqslant s\leqslant[q\ln^{1+\eta}q],\quad 0\leqslant t\leqslant[\ln^{2+\eta/2}q]. \tag{12}$$

Но так как θ алгебраическое число и удовлетворяет уравнению (1), то или

$$|P_{s,t}(\theta)|>e^{-\lambda_2 q\ln^{2+\eta}q}H^{-(n-1)\lambda_3\ln^{4+3/2\eta}q}\geqslant e^{-\lambda_2 q\ln^{2+\eta}q-n\lambda_3 q\ln^{2+\eta}q}, \tag{13}$$

или

$$P_{s,t}(\theta)=0,\quad 0\leqslant s\leqslant[q\ln^{1+\eta}q],\quad 0\leqslant t\leqslant[\ln^{2+\eta/2}q].$$

Сопоставляя неравенства (13) и (12), мы приходим к тому, что при достаточно большом H будут выполнены равенства

$$P_{s,t}(\theta)=0,\quad 0\leqslant s\leqslant[q\ln^{1+\eta}q],\quad 0\leqslant t\leqslant[\ln^{2+\eta/2}q], \tag{14}$$

но тогда из равенств (10) и (11) следует для тех же s и t неравенства

$$|\varphi^{(s)}(t)|=|\ln^s aP_{s,t}(a^\alpha)|<e^{-\frac{1}{2}q\ln^{3+3\eta/2}q}. \tag{15}$$

Воспользовавшись опять интерполяционной формулой (5), мы легко докажем, что при любом x, $|x|=2$ верно неравенство

$$|\varphi(x)|<e^{-\frac{1}{4}q\ln^{3+3\eta/2}q}, \tag{16}$$

откуда следует, что

$$|\varphi^{(s)}(0)|=\frac{s!}{2\pi i}\left|\int\limits_{|x|=2}\frac{\varphi(z)\,dz}{z^{s+1}}\right|<e^{-\frac{1}{5}q\ln^{3+3\eta/2}q}, \quad 0\leqslant s\leqslant 2q[\ln^{2+\eta}q]. \tag{17}$$

Но α алгебраическое, значит или

$$|\varphi^{(s)}(0)|=|\ln^{(s)}(a)\sum_{k=0}^{q}\sum_{l=0}^{[\ln^{2+\eta}q]}C_{k,l}(k+\alpha l)^s|>e^{-3q\ln^{3+\eta}q}, \tag{18}$$

или

$$\varphi^{(s)}(0)=0, \quad 0\leqslant s\leqslant 2q[\ln^{2+\eta}q].$$

Сопоставляя неравенства (17) и (18), мы убеждаемся, что

$$\varphi^{(s)}(0)=0, \quad 0\leqslant s\leqslant 2q[\ln^{2+\eta}q].$$

Но систему равенств

$$\varphi^s(0)=\ln^{(s)}a\sum_{k=0}^{q}\sum_{l=0}^{[\ln^{2+\eta}q]}C_{k,l}(k+\ln\alpha)^s=0$$

при

$$0\leqslant s\leqslant(q+1)([\ln^{2+\eta}q]+1)-1$$

можно рассматривать как систему уравнений относительно $C_{k,l}$. Детерминант этой системы есть вандермондов детерминант, отличный от нуля, так как α иррационально. Значит все $C_{k,l}=0$. Мы пришли к противоречию, т. е. должно выполняться неравенство

$$|a^\alpha-\theta|>H^{-\ln\ln^{5+3\eta}H}. \tag{19}$$

Так как η может быть взято сколь угодно малым, то наше неравенство (2) доказано.

Этим же путем можно установить и другие неравенства, в частности

$$\left|\frac{\ln\alpha}{\ln\beta}-\theta\right|>H^{-\ln^{4+\varepsilon}H}. \tag{20}$$

Константы, входящие в неравенства (2) и (20), могут быть дополнительными рассмотрениями снижены.

Более подробно и с некоторыми обобщениями и приложениями к другим вопросам все вышеизложенное будет дано в другом месте.

Математический институт
им. В. А. Стеклова.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
19 IV 1935.

SUR LES APPROXIMATIONS DES NOMBRES TRANSCENDANTS PAR DES NOMBRES ALGÉBRIQUES

Par A. GELFOND

(*Présenté par I. M. Vinogradow, Membre de l'Académie, le 19. IV. 1935*)

Je veux démontrer que l'écart d'un nombre transcendant, de l'espèce de a^α, où $a \neq 0,1$ est un nombre algébrique et α un nombre algébrique irrationnel, du nombre algébrique θ,

$$H_0\theta^n + H_1\theta^{n-1} + \ldots + H_n = 0, \quad |H_i| \leqslant H, \quad i = \leqslant 0, \quad 1, \ldots n, \qquad (1)$$

satisfait à l'inégalité

$$|a^\alpha - \theta| > H^{-[\ln\ln H]^{2+\varepsilon}}, \varepsilon > 0, \qquad (2)$$

pour chaque ε, à partir d'un certain H (1).

Pour démontrer cette inégalité je vais appliquer la méthode dont je me suis servi dans mon mémoire „Sur le septième problème de Hilbert“ (2) pour la démonstration de la transcendance des nombres de l'espèce a^α, où a et α satisfont aux susdites conditions. Prenons la fonction

$$\varphi(x) = \sum_{k=0}^{k=q} \sum_{l=0}^{l=[\ln^{2+\eta}q]} C_{k,l}\, a^{kx}\, \alpha^{\alpha l x}, \quad |C_{k,l}| < e^{q\ln^{2+\eta}q}, \quad \eta > 0, \qquad (3)$$

et posons

$$r_1 = [q\ln^{1+\eta}q], \quad r_2 = \left[\frac{\ln q}{5\sqrt{\ln\ln q}}\right].$$

Les constantes $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$, dont nous allons nous servir dans la suite, ne dépendront pas de q, mais seulement des propriétés des nombres a et α, et q sera supposé suffisamment grand.

On peut, à l'aide du principe de Dirichlet, choisir les nombres entiers $C_{k,l}$ | $C_{k,l}| < e^{q\ln^{2+\eta}q}$, d'une façon telle, que soient remplies en même temps $r_1 \cdot r_2$ inégalités

$$|\varphi^{(s)}(t)| < e^{-4q\ln^{2+\eta}q\sqrt{\ln\ln q}}, \quad 0 \leqslant s \leqslant r_1 - 1, \quad 0 \leqslant t \leqslant r_2 - 1, \qquad (4)$$

où s et t sont des nombres entiers.

En nous servant de la formule de Lagrange dans le domaine de la variable complexe x,

$$\varphi(x) = \frac{1}{2\pi i}\int_C \frac{\varphi(z)\,[x(x-1)\ \ldots(x-r_2+1)]^{r_1}\,dz}{[z(z-1)\ldots(z-r_2+1)]^{r_1}(z-x)} + \\ + \sum_{t=0}^{t=r_2-1}\sum_{s=0}^{s=r_1-1} \frac{\varphi^{(s)}(t)}{2\pi i\, s!}\int_{C_t} \frac{[x(x-1)\ldots(x-r_2+1)]^{r_1}(z-t)^{s-r_1}\,dz}{[z\ldots(z-t+1)(z-t-1)\ldots(z-r_2+1)]^{r_1}(x-z)}, \qquad (5)$$

où C est la circonférence $|z| = \ln^{2+\eta}q$, et C_t la circonférence $|z-t| = \frac{1}{2}$, on peut se convaincre aisément que pour la fonction que nous avons choisie, $\varphi(x)$, est vraie pour tous x, $|x| < \ln^{2+2/3\eta}q$, l'inégalité suivante

$$|\varphi(x)| < e^{-\eta/_{20}\,q\ln^{2+\eta}q\sqrt{\ln\ln q}}. \qquad (6)$$

Nous obtenons de là, immédiatement, à l'aide de l'intégrale de Cauchy pour

$$|x|<\ln^{2+2/3\eta} q-1 \quad \text{et} \quad 0\leqslant s\leqslant[q\ln^{1+\eta} q],$$

l'inégalité

$$|\varphi^{(s)}(x)|<e^{-\eta/25 q\ln^{2+\eta} q\sqrt{\ln\ln q}}, \tag{7}$$

autrement dit, nous avons démontré que pour la fonction $\varphi(x)$ est vrai le système d'inégalités

$$|\varphi^{(s)}(t)|<e^{-\eta/25 q\ln^{2+\eta} q\sqrt{\ln\ln q}}, \quad 0\leqslant s\leqslant[q\ln^{1+\eta} q], \quad 0\leqslant t\leqslant[\ln^{2+\eta/2} q]. \tag{8}$$

Posant maintenant

$$P_{s,t}(a^\alpha)=\ln^{-s} a\,\varphi^{(s)}(t)=\sum_{k=0}^{k=q}\sum_{l=0}^{l=[\ln^{2+\eta} q]} C_{k,l}\,a^{kx}\,a^{\alpha lx}(k+\alpha l)^s, \tag{9}$$

nous pouvons aisément établir l'inégalité

$$\begin{gathered}|P_{s,t}(a^\alpha)-P_{s,t}(\theta)|<e^{\lambda_1 q\ln^{2+\eta} q}|a^\alpha-\theta|; \quad 0\leqslant s\leqslant[q\ln^{1+\eta} q];\\ 0\leqslant t\leqslant[\ln^{2+\eta/2} q].\end{gathered} \tag{10}$$

Ayant choisi q, posant

$$H=\left[\frac{q}{e^{\ln^{2+\eta/2} q}}\right],$$

et admettant que

$$|a^\alpha-\theta|<H^{-\ln\ln 5+3\eta H}<e^{-\frac{1}{2}q\ln^{3+3/2\eta} q}, \tag{11}$$

nous allons obtenir, à l'aide des inégalités (8), (10) et (11), que

$$|P_{s,t}(\theta)|<2e^{-\eta/25 q\ln^{2+\eta} q\sqrt{\ln\ln q}}; \quad 0\leqslant s\leqslant[q\ln^{1+\eta} q], \quad 0\leqslant t\leqslant[\ln^{2+\eta/2} q]. \tag{12}$$

Or, θ étant un nombre algébrique et satisfaisant à l'inégalité (1), nous aurons ou bien

$$|P_{s,t}(\theta)|>e^{-\lambda_2 q\ln^{2+\eta} q}H^{-(n-1)\lambda_3\ln^{4+3/2}\eta q}\geqslant e^{-\lambda_2 q\ln^{2+\eta} q-n\lambda_3 q\ln^{2+\eta} q}, \tag{13}$$

ou bien

$$P_{s,t}(\theta)=0, \quad 0\leqslant s\leqslant[q\ln^{1+\eta} q], \quad 0\leqslant t\leqslant[\ln^{2+\eta/2} q].$$

Juxtaposant les inégalités (13) et (12), nous obtenons, pour un H suffisamment grand, les égalités:

$$P_{s,t}(\theta)=0, \quad 0\leqslant s\leqslant[q\ln^{1+\eta} q], \quad 0\leqslant t\leqslant[\ln^{2+\eta/2} q]. \tag{14}$$

Mais alors, les inégalités (10) et (11) donnent, comme conséquence, pour les mêmes s et t, les inégalités

$$|\varphi^{(s)}(t)|=|\ln^s a\,P_{s,t}(a^\alpha)|<e^{-\frac{1}{2}q\ln^{3+3/2}\eta q}. \tag{15}$$

En nous servant, de nouveau, de la formule d'interpolation (5), nous pouvons démontrer pour tous les x, $|x|=2$ l'inégalité

$$|\varphi(x)|<e^{-\frac{1}{4}q\ln^{3+3/2}\eta q}, \tag{16}$$

d'où il suit que

$$|\varphi^{(s)}(0)| = \left| \frac{s!}{2\pi i} \int_{|x|=2} \frac{\varphi(x)\,dx}{x^{s+1}} \right| < e^{-\frac{1}{5}q\ln^{3+3\eta}q}, \quad 0 \leqslant s \leqslant 2q\,[\ln^{2+\eta} q]. \tag{17}$$

Mais α est algébrique, par conséquent nous avons ou bien

$$|\varphi^{(s)}(0) = \left| \ln^s a \sum_{k=0}^{q} \sum_{l=0}^{[\ln^{2+\eta}q]} C_{k,l}(k+\alpha l)^s \right| > e^{-3q\ln^{3+\eta}q}, \tag{18}$$

ou bien

$$\varphi^{(s)}(0) = 0, \quad 0 \leqslant s \leqslant 2q\,[\ln^{2+\eta} q].$$

Juxtaposant les inégalités (17) et (18), nous obtenons que

$$\varphi^{(s)}(0) = 0, \quad 0 \leqslant s \leqslant 2q\,[\ln^{2+\eta} q].$$

Mais le système des égalités

$$\varphi^{(s)}(0) = \ln^s a \sum_{k=0}^{q} \sum_{l=0}^{[\ln^{2+\eta}q]} C_{k,l}(k+\alpha l)^s = 0, \quad 0 \leqslant s \leqslant 2q\,[\ln^{2+\eta} q]$$

peut être considéré comme un système d'équations par rapport à $C_{k,l}$. Le déterminant de ce système est le déterminant de Vandermonde, qui diffère de zéro, car α est irrationnel.

Par conséquent tous les $C_{k,l} = 0$.

Nous aboutissons à une contradiction, c'est-à-dire que l'inégalité

$$|a^{\alpha} - \theta| > H^{-\ln\ln^{5+3\eta}H} \tag{19}$$

est vraie.

Or, puisqu'on peut prendre η aussi petit que l'on voudra, notre inégalité (2) est démontrée.

On peut aussi, de la même manière, établir d'autres inégalités, en particulier, celle-ci:

$$\left| \frac{\ln\alpha}{\ln\beta} - \theta \right| > H^{-\ln^{4+\varepsilon}H}. \tag{20}$$

Les constantes qui entrent dans les formules (2) et (20) peuvent être réduites en se basant sur des considérations supplémentaires.

La matière de la présente note sera prochainement exposée ailleurs avec plus de détails, avec quelques généralisations et des applications à d'autres questions.

Institut mathématique V. A. Stekloff.
Académie des Sciences de l'URSS.
Moscou.

Manuscrit reçu
le 19. IV. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITTERATURE CITÉE

[1] K. Boehle, Math. Annalen, 110. 1935. [2] ИМЕН, 1934, № 4. Bull. Acad. Sci. URSS, 1934, № 4.

МАТЕМАТИКА

И. И. ПРИВАЛОВ

О НЕКОТОРЫХ ВОПРОСАХ ТЕОРИИ СУБГАРМОНИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ. II

(*Представлено академиком Н. Н. Лузиным 14 III 1935*)

В статье, имеющей появиться в Математическом сборнике, т. 41, вып. 4, используя принцип гармонической мажоранты, мною доказываются следующие предложения:

I. Пусть D есть область пространства p измерений, граница которой разделена на две части C_1 и C_2. Рассмотрим функцию $v(P)$, субгармоническую в области D, и предположим, что в окрестности всякой точки C_1 функция $v(P)$ меньше любого числа, большего M, а в окрестности всякой точки C_2 она меньше любого числа, большего m. Пусть точка P лежит в замкнутой области $\overline{D'}$, внутренней к области D. Тогда существуют два постоянных s, t, заключенные между нулем и единицей, $0<s,\ t<1$, такие, что при $M\geqslant m$ осуществляется неравенство:

$$v(P)\leqslant tM+(1-t)m,$$

а при $M<m$ неравенство:

$$v(P)\leqslant sM+(1-s)m,$$

какова бы ни была точка P ($\overline{D'}$. Постоянные s, t зависят только от D и $\overline{D'}$.

II. Рассмотрим область D, ограниченную двумя полуплоскостями

$$x_2=\pm x_1\operatorname{tg}\frac{\pi\alpha}{2},$$

проходящими через ось x_3, двумя горизонтальными плоскостями $x_3=\text{cons}$ и непрерывной поверхностью, а также функциею $v(P)$ со свойствами:

1. $v(P)$ субгармоническая в области D.

2. Вблизи плоскостей $x_2=\pm x_1\operatorname{tg}\frac{\pi\alpha}{2}$ она ограничена сверху любым числом, большим M, а вблизи остальной части границы любым числом, большим m, $m\leqslant M$.

При этих условиях во всякой точке P области D имеет место неравенство:

$$v(P)\leqslant M+(m-M)\frac{2}{\pi}\Phi,$$

где

$$\operatorname{tg}\Phi=\frac{2\left(\frac{r}{R}\right)^{\frac{1}{\alpha}}\cos\frac{\varphi}{\alpha}}{1-\left(\frac{r}{R}\right)^{\frac{2}{\alpha}}},\quad 0<\Phi<\frac{\pi}{2},$$

причем

$$x_1+ix_2=re^{i\varphi},$$

а R обозначает наибольшее расстояние от оси x_3 до точек кривой поверхности.

Если, вместо условия 2, мы предположим, что вблизи плоскостей

$$x_2=\pm x_1\operatorname{tg}\frac{\pi\alpha}{2}$$

и плоскости $x_3 = c$ функция $v(P)$ ограничена сверху любым числом, большим M, а вблизи остальной части границы любым числом, большим m, $m \leqslant M$, то имеем оценку:

$$v(P) \leqslant M + (m - M)\frac{2}{\pi}\Phi\left(1 - \frac{x_3}{c}\right).$$

III. Рассмотрим область D, ограниченную двумя коническими поверхностями, полученными от вращения около оси x_3 лучей

$$x_3 = \pm x_1 \operatorname{tg}\frac{\pi\alpha}{2},$$

двумя любыми плоскостями, проходящими через ось x_3, и произвольной непрерывной поверхностью. Обозначим через R наибольшее расстояние от начала координат до точек кривой поверхности и положим

$$x_1 = \rho\cos\theta\cos\psi,\ x_2 = \rho\cos\theta\sin\psi,\ x_3 = \rho\sin\theta.$$

Пусть $v(P)$ субгармоническая функция в области D, меньшая любого числа, большего M вблизи каждой точки конических поверхностей, и меньшая любого числа, большего m вблизи каждой точки остальной части границы. Считая $m \leqslant M$, устанавливается неравенство для всякой точки P области D

$$v(P) \leqslant M + (m - M)\frac{2}{\pi}\Phi,$$

где

$$\operatorname{tg}\Phi = \frac{2\left(\frac{\rho}{R}\right)^{\frac{1}{\alpha}}\cos\frac{\theta}{\alpha}}{1 - \left(\frac{\rho}{R}\right)^{\frac{2}{\alpha}}},\quad 0 < \Phi < \frac{\pi}{2}.$$

IV. Обозначим через $v(P)$ субгармоническую функцию внутри кольца $R_1 < \rho < R_2$ и положим:

$$I(\rho) = I(\rho, v) = \frac{1}{\sigma}\int v(P)\,d\sigma,$$

где интегрирование распространено по поверхности концентрической сферы радиуса ρ.

Считая $v(P)$ логарифмически субгармонической функцией, доказывается, что $\ln I$ выпуклая функция относительно $\frac{1}{\rho^{p-2}}$ (при $p = 2$ относительно $\ln\rho$) в интервале $R_1 < \rho < R_2$.

Далее, предполагая $v(P)$ непрерывной логарифмически субгармонической функцией, устанавливается, что $\ln M(\rho)$ выпуклая относительно $\frac{1}{\rho^{p-2}}$ (при $p = 2$ относительно $\ln\rho$) в интервале $R_1 < \rho < R_2$, где положено:

$$M(\rho) = \max_{OP=\rho} v(P).$$

V. Обозначим через $v(P)$ логарифмически субгармоническую функцию в области D пространства p измерений, через $v_1(P)$ логарифмически субгармоническую $u < 1$, через $u(P)$ логарифмически гармоническую $u < 1$. Условие, необходимое и достаточное для разложения:

$$v(P) = \frac{v_1(P)}{u(P)},$$

будет: $\ln^+ v(P)$ имеет гармоническую мажоранту в области D.

Поступило
14 III 1935.

SUR CERTAINES QUESTIONS DE LA THÉORIE DES FONCTIONS SUBHARMONIQUES. II

Par J. PRIVALOV (PRIWALOFF)

(*Présenté par N. Lusin, de l'Académie, le 14. III. 1935*)

Dans le mémoire: „Sur certaines questions de la théorie des fonctions subharmoniques et analytiques" (Recueil Math., t. 41, 4), en utilisant le principe de la majorante harmonique, j'établis les propositions suivantes:

I. Soit D un domaine dans l'espace à p dimensions, la frontière de ce domaine étant composée de deux parties C_1 et C_2. Considérons une fonction $v(P)$, subharmonique dans un domaine D, et supposons qu'au voisinage de tout point de C_1 la fonction $v(P)$ est inférieure à tout nombre supérieur à une certaine constante M, et qu'au voisinage de tout point de C_2 cette fonction est inférieure à tout nombre supérieur à une constante m. Supposons que P est situé dans un domaine fermé $\overline{D'}$, intérieur à D. Il existe deux constantes s, t, $0<(s,\,t)<1$, telles, que pour $M\geqslant m$ l'inégalité

$$v(P)\leqslant tM+(1-t)\,m$$

est vérifiée, tandis que pour $M<m$ on a l'inégalité

$$v(P)\leqslant sM+(1-s)\,m$$

quel que soit un point P, $P(\overline{D'}$. Les constantes s, t ne dépendent que de D et de $\overline{D'}$.

II. Considérons un domaine D, borné par deux demiplans

$$x_2=\pm x_1\operatorname{tg}\frac{\pi\alpha}{2},$$

passant par l'axe x_3, par deux plans $x_3=$ const. et par une surface continue. Soit $v(P)$ une fonction qui jouit des propriétés suivantes:

1) elle est subharmonique dans un domaine D;

2) au voisinage de tout point des plans

$$x_2=\pm x_1\operatorname{tg}\frac{\pi\alpha}{2}$$

elle est bornée supérieurement par tout nombre supérieur à M, au voisinage de tout point de la partie restante de la frontière elle est bornée par tout nombre supérieur à m, $m\leqslant M$. Dans ces conditions, en tout point de D, l'inégalité

$$v(P)\leqslant M+(m-M)\,\frac{2}{\pi}\,\Phi$$

est vérifiée, où

$$\operatorname{tg}\Phi=\frac{2\left(\frac{r}{R}\right)^{\frac{1}{\alpha}}\cos\frac{\varphi}{\alpha}}{1-\left(\frac{r}{R}\right)^{\frac{2}{\alpha}}},\quad 0<\Phi<\frac{\pi}{2},$$

$x_1+ix_2=re^{i\varphi}$, R est la distance maximum de l'axe x_3 aux points de la surface.

Si nous remplaçons la condition 2) par la suivante:

2') au voisinage de tout point des plans

$$x_2=\pm x_1\operatorname{tg}\frac{\pi\alpha}{2},\quad x_3=c$$

la fonction $v(P)$ est bornée supérieurement par tout nombre supérieur à M, mais au voisinage de tout point de la partie restante de la frontière elle est bornée par tout nombre supérieur à m, $m \leqslant M$, nous avons l'inégalité:

$$v(P) \leqslant M + (m - M)\frac{2}{\pi}\Phi\left(1 - \frac{x_3}{c}\right).$$

III. Considérons un domaine D, borné par deux surfaces coniques, formées par la rotation autour de l'axe x_3 des demi-droites

$$x_3 = \pm x_1 \operatorname{tg}\frac{\pi\alpha}{2},$$

par deux plans quelconques, passant par l'axe x_3 et par une surface continue arbitraire. Désignons par R la distance maximum de l'origine des coordonnées aux points de la surface et posons:

$$x_1 = \rho\cos\theta\cos\psi,\ x_2 = \rho\cos\theta\sin\psi,\ x_3 = \rho\sin\theta.$$

Soit $v(P)$ une fonction subharmonique dans un domaine D, inférieur à tout nombre supérieur à M au voisinage de tout point des surfaces coniques et inférieur à tout nombre supérieur à m au voisinage de chaque point de la partie restante de la frontière. En supposant $m \leqslant M$, on établit pour tout point de D l'inégalité suivante:

$$v(P) \leqslant M + (m - M)\frac{2}{\pi}\Phi,$$

où

$$\operatorname{tg}\Phi = \frac{2\left(\frac{\rho}{R}\right)^{\frac{1}{\alpha}}\cos\frac{\theta}{\alpha}}{1 - \left(\frac{\rho}{R}\right)^{\frac{2}{\alpha}}},\quad 0 < \Phi < \frac{\pi}{2}.$$

IV. Soit $v(P)$ une fonction subharmonique à l'intérieur de l'anneau circulaire $R_1 < p < R_2$ et posons:

$$I(\rho) = I(\rho, v) = \frac{1}{\sigma}\int v(P)\,d\sigma,$$

où l'intégration s'étend à la surface de la sphère concentrique de rayon ρ.

En supposant que $\ln v(P)$ est une fonction subharmonique, on démontre que $\ln I(\rho)$ est une fonction convexe par rapport à $\frac{1}{\rho^{p-2}}$ (si $p = 2$, par rapport à $\ln\rho$) dans l'intervalle $R_1 < \rho < R_2$.

Ensuite, en supposant que $\ln v(P)$ est une fonction subharmonique et que $v(P)$ est continue, on démontre que $\ln M(\rho)$ est une fonction convexe par rapport à $\frac{1}{\rho^{p-2}}$ (si $p = 2$, par rapport à $\ln\rho$) dans l'intervalle $R_1 < \rho < R_2$, où l'on a posé:

$$M(\rho) = \max_{OP=\rho} v(P).$$

V. Désignons par $v(P)$ une fonction telle, que $\ln v(P)$ soit une fonction subharmonique dans un domaine D de l'espace à p dimensions, par $v_1(P) < 1$ une fonction telle, que $\ln v_1(P)$ soit une fonction subharmonique dans un domaine D, par $u(P) < 1$ une fonction telle que $\ln u(P)$ soit une fonction harmonique dans un domaine D. La condition nécessaire et suffisante pour une décomposition

$$v(P) = \frac{v_1(P)}{u(P)}$$

sera la suivante:

$\ln^+ v(P)$ admet une majorante harmonique dans le domaine D.

Manuscrit reçu
le 14. III. 1935.

Е. КУЗНЕЦОВ

ЗАКОН РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СЛУЧАЙНОГО ВЕКТОРА

(*Представлено академиком С. Н. Бернштейном 5 II 1935*)

Насколько мне известно, Шольс (1) первый поставил задачу о законе распределения вектора, рассматриваемого как случайная переменная. Некоторые частные случаи этого закона распределения были получены Вагнером (2) и Эртелем (3). В настоящей статье мы выводим закон распределения длины и направления вектора в наиболее общих предположениях. Мы считаем только, что отдельные значения вектора образуют плоскую систему векторов, компоненты которых подчиняются закону нормальной корреляции.

Мы будем пользоваться в нашем доказательстве следующими обозначениями: ρ — абсолютная величина вектора, начало которого совпадает с началом прямоугольной системы координат, θ — угол, который этот вектор образует с осью OX; x, y — компоненты вектора, $\vec{\rho_0}$ — среднее значение вектора, θ_0 — угол между средним вектором и осью OX, x_0, y_0 — компоненты среднего вектора, σ_x, σ_y — средние квадратичные отклонения величин x и y, r — коэффициент корреляции между x и y. Кроме перечисленных величин мы будем применять их комбинации

$$K = \sigma_x^2 + \sigma_y^2, \quad L = \sigma_x \sigma_y \sqrt{1 - r^2};$$

$$H = \frac{1}{2}(\sigma_x^2 y_0^2 - 2r\sigma_x \sigma_y x_0 y_0 + \sigma_y^2 x_0^2);$$

$$N = \sqrt{(\sigma_x^2 y_0 - r\sigma_x \sigma_y x_0)^2 + (\sigma_y^2 x_0 - r\sigma_x \sigma_y y_0)^2};$$

$$\gamma = \alpha - \mu, \text{ где } \operatorname{tg} 2\alpha = \frac{2r\sigma_x \sigma_y}{\sigma_x^2 - \sigma_y^2}, \quad \operatorname{tg} \mu = \frac{\sigma_x^2 y_0 - r\sigma_x \sigma_y x_0}{\sigma_y^2 x_0 - r\sigma_x \sigma_y y_0}.$$

Нетрудно показать, что все эти выражения, за исключением углов α и μ, инвариантны по отношению к повороту осей координат.

Мы рассмотрим сначала случай, когда средний вектор равен нулю, т. е. $x_0 = y_0 = \rho_0 = 0$. В этом случае вероятность концу вектора попасть в четырехугольник $\{x, x + dx; y, y + dy\}$ имеет форму

$$\frac{1}{2\pi L} e^{-\frac{1}{2L^2}(\sigma_y^2 x^2 - 2r\sigma_x \sigma_y xy + \sigma_x^2 y^2)} \cdot dxdy,$$

откуда, применяя известное правило, мы получим вероятность, чтобы конец вектора упал в четырехугольник $\{\rho, \rho + d\rho; \theta, \theta + d\theta\}$. Эта вероятность имеет выражение

$$\frac{1}{2\pi L} e^{-\frac{\rho^2}{2L^2}(\sigma_x^2 \sin^2\theta - 2r\sigma_x \sigma_y \sin\theta\cos\theta + \sigma_y^2 \cos^2\theta)} \cdot \rho d\rho d\theta.$$

Чтобы получить закон распределения ρ достаточно проинтегрировать это выражение по θ в пределах от 0 до 2π и отбросить дифференциал $d\rho$. Тогда

$$P_\rho = \frac{\rho}{2\pi L} \int_0^{2\pi} e^{-\frac{\rho^2}{2L^2}(\sigma_x^2 \sin^2\theta - 2r\sigma_x \sigma_y \sin\theta\cos\theta + \sigma_y^2 \cos^2\theta)} \cdot d\theta.$$

Положим теперь $\theta = \psi + \alpha$, где $\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{2r\sigma_x \sigma_y}{\sigma_x^2 - \sigma_y^2}$, применяя, кроме того, тождество $\alpha^2 \sin^2\psi + b^2 \cos^2\psi = \frac{a^2+b^2}{2} - \frac{a^2-b^2}{2}\cos 2\psi$, мы получим

$$P_\rho = \frac{\rho}{2\pi L} e^{-\frac{K\rho^2}{4L^2}} \int_0^{2\pi} e^{\frac{\rho^2\sqrt{k^2-4L^2}}{4L^2}\cos 2\psi} \cdot d\varphi.$$

На основании соотношения

$$I_n(z) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{z\cos\varphi + n\varphi i}\, d\varphi,$$

где $I_n(z) = (i)^{-n} \cdot J_n(iz)$ есть бесселева функция от мнимого аргумента порядка n, получаем окончательно

$$P_\rho = \frac{\rho}{L} e^{-\frac{K\rho^2}{4L^2}} \cdot I_0\left(\frac{\rho^2\sqrt{k^2-4L^2}}{4L^2}\right).$$

Полагая в этом равенстве $r = 0$, мы получим частный случай, найденный Вагнером (2). В случае $\sigma_x = \sigma_y = \sigma$, $r = 0$ имеем

$$P_\rho = \frac{\rho}{\sigma^2} e^{-\frac{\rho^2}{2\sigma^2}},$$

т. е. известный закон распределения Максвелла, соответствующий плоской задаче. Мы можем, следовательно, рассматривать наш результат как закон, являющийся обобщением максвеллова распределения. Полагая

$$t = \frac{\rho}{\sqrt{k}}, \quad \zeta = \sqrt{1 - \left(\frac{2L}{k}\right)^2}$$

можно привести закон распределения величины t к виду

$$P_t = \frac{2t}{\sqrt{1-\zeta^2}} e^{-\frac{t^2}{1-\zeta^2}} \cdot I_0\left(\frac{\zeta t^2}{1-\zeta^2}\right). \qquad (1)$$

Новый параметр ζ имеет весьма простой смысл: это наибольший коэффициент корреляции между x и y, который можно получить при всевозможных поворотах системы координатных осей. Интегрируя равенство (1) по t, получим

$$P\{0 < t < \tau\} = \frac{2}{1-\zeta^2}\int_0^\tau t e^{-\frac{t^2}{1-\zeta^2}} \cdot I_0\left(\frac{\zeta t^2}{1-\zeta^2}\right) dt,$$

что дает вероятность величине t не превзойти определенного значения τ.

Чтобы получить четные моменты, можно воспользоваться производящей функцией

$$\varphi(\omega) = (1 - 2K\omega + 4L^2\omega^2)^{-\frac{1}{2}}.$$

В частности

$$m_2 = \sigma_x^2 + \sigma_y^2 = K, \quad m_4 = 3(\sigma_x^2 + \sigma_y^2) - 4\sigma_x^2\sigma_y^2(1-r^2) = 3K^2 - 4L^2.$$

В общем случае, когда $\vec{\rho_0} \neq 0$, мы можем вероятность, чтобы конец вектора $\vec{\rho}$ находился внутри площади $\{\rho, \rho + d\rho;\ \theta, \theta + d\theta\}$ привести к виду

$$\frac{1}{2\pi L} e^{-\frac{H}{L^2}} \cdot e^{-B\rho^2 + C\rho} \cdot \rho d\rho d\theta, \tag{2}$$

где

$$B = \frac{1}{2L^2}(\sigma_x^2 \sin^2\theta - 2r\sigma_x\sigma_y \sin\theta\cos\theta + \sigma_y^2\cos^2\theta),$$

$$C = \frac{1}{L^2}[(\sigma_y^2 x_0 - r\sigma_x\sigma_y y_0)\cos\theta + (\sigma_x^2 y_0 - r\sigma_x\sigma_y x_0)\sin\theta].$$

Закон распределения ρ будет

$$P_\rho = \frac{\rho}{2\pi L} e^{-\frac{H}{L^2}} \int_0^{2\pi} e^{-B\rho^2 + C\rho} d\theta.$$

При помощи подстановки $\theta = \psi + \alpha$, $\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{2\sigma_x\sigma_y r}{\sigma_x^2 - \sigma_y^2}$ находим

$$P_\rho = \frac{\rho}{2\pi L} e^{-\frac{H}{L^2}} \int_0^{2\pi} e^{\frac{\rho^2 K}{4L^2}} \cdot e^{x\cos 2\psi + y\cos(\psi+\gamma)} \cdot d\psi,$$

где

$$x = \frac{\rho^2\sqrt{k^2 - 4L^2}}{4L^2}, \quad y = \frac{\rho N}{L^2}, \quad \gamma = \alpha - \mu.$$

Для преобразования полученного интеграла можно применить одно соотношение, известное из теории бесселевых функций.

Нетрудно показать, что

$$e^{x\cos\varphi} = I_0(x) + 2\cos\varphi\, I_1(x) + 2\cos 2\varphi\, I_2(x) + 2\cos 3\varphi\, I_3(x) + \ldots \tag{3}$$

Применяя кроме того соотношение $2\cos u = e^{ui} + e^{-ui}$, имеем*

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{x\cos 2\psi + y\cos(\psi+\gamma)} d\psi = I_0(x) I_0(y) + 2\sum_{\nu=1}^{\infty} I_\nu(x) I_{2\nu}(y)\cos 2\nu\gamma.$$

Следовательно

$$P_\rho = \frac{\rho}{L^2} e^{-\frac{1}{L^2}\left(H + \frac{K\rho^2}{4}\right)} \cdot \left\{ I_0\left(\frac{\rho^2\sqrt{k^2 - 4L^2}}{4L^2}\right) I_0\left(\frac{\rho N}{L^2}\right) + \right.$$

$$\left. + 2\sum_{\nu=1}^{\infty} I_\nu\left(\frac{\rho^2\sqrt{k^2 - 4L^2}}{4L^2}\right) I_{2\nu}\left(\frac{\rho N}{L^2}\right)\cos 2\nu\gamma \right\}.$$

В частном случае, когда $\rho_0 = 0$, мы имеем $H = 0, N = 0$, $I_0(0) = 1$, $I_m(0) = 0$ (при $m > 0$) и приходим к результату, полученному выше. В том случае, когда $r = 0, \sigma_x = \sigma_y = \sigma$ имеем $K = 2\sigma^2$, $L = \sigma^2$, $N = \rho_0\sigma^2$, $K^2 - 4L^2 = 0$, $H = \frac{1}{2}\sigma^2\rho_0^2$ и

$$P_\rho = \frac{\rho}{\sigma^2} e^{-\frac{\rho^2 + \rho_0^2}{2\sigma^2}} \cdot I_0\left(\frac{\rho\rho_0}{\sigma^2}\right).$$

* Равномерная сходимость ряда, подлежащего интегрированию, вытекает из факта, что ряд (3) равномерно сходится, как ряд Фурье для непрерывной функции.

Этот закон распределения был непосредственно получен Вагнером (3). Легко показать, что производящая функция для четных моментов имеет форму

$$\varphi(\omega) = 1 - 2K\omega + 4L^2\omega^2)^{-\frac{1}{2}} \cdot e^{\omega \frac{\rho_0^2 - 4H\omega}{1 - 2K\omega + 4L^2\omega^2}}.$$

При помощи правила $M_{2n} = \left(\frac{d^n \varphi}{d\omega^n}\right)_{\omega=0}$ мы находим

$$M_2 = K + \rho_0^2, \quad M_4 = 3K^2 - 4L^2 + 6K\rho_0^2 - 8H + \rho_0^4.$$

Для получения закона распределения угла θ, достаточно проинтегрировать выражение (2) по ρ. Мы получим тогда

$$P_\theta = \frac{1}{4\pi L \cdot B} e^{\frac{C^2 - 4AB}{4B}} \cdot \left\{ e^{-\frac{C^2}{4B}} + \sqrt{\pi} \frac{C}{2\sqrt{B}} \left(1 + \Phi\left(\frac{C}{2\sqrt{B}}\right)\right)\right\}, \tag{4}$$

где

$$A = \frac{H}{L^2}, \quad \Phi(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^t e^{-z^2} dz.$$

Можно упростить этот результат, предполагая, что направление среднего вектора $\vec{\rho_0}$ совпадает с направлением оси OX. Соответствующая форма закона распределения (4) была получена Эртелем (3). Укажем еще частный случай, который можно получить, положив $\sigma_x = \sigma_y = \sigma$, $r = 0$,

$$P_\theta = \frac{1}{2\pi\sigma^2} e^{-\frac{\rho_0^2}{2\sigma^2}\sin^2(\theta - \theta_0)} \cdot \left\{ e^{-\frac{\rho_0^2 \cos^2(\theta - \theta_0)}{2\sigma^2}} + \sqrt{\pi} \frac{\rho_0 \cos(\theta - \theta_0)}{\sigma\sqrt{2}} \left[1 + \Phi\left(\frac{\rho_0 \cos(\theta - \theta_0)}{\sigma\sqrt{2}}\right)\right]\right\}.$$

Приношу искреннюю благодарность проф. Е. Е. Слуцкому, который уделил много внимания моим исследованиям и способствовал им своими критическими замечаниями.

Метеорологическая обсерватория
Московского гидро-метеорологического института

Поступило
5 II 1935.

MATHÉMATIQUES

LA LOI DE PROBABILITÉ D'UN VECTEUR ALÉATOIRE

Par E. KUZNECOV (KOUZNETZOFF)

(*Présenté par S. N. Bernstein, de l'Académie, le 5. II. 1935*)

Ch. M. Schols (1) paraît avoir été le premier à poser le problème de la loi de probabilité du vecteur considéré comme une variable aléatoire. Certains cas particuliers de cette loi ont été obtenus par A. Wagner (2) et par H. Ertel (2). Dans la présente note nous déduisons la loi de probabilité de la longueur ainsi que celle de l'azimut d'un vecteur dans les conditions les plus générales. Nous supposons seulement que les valeurs particulières du vecteur forment un système plan de vecteurs, dont les composantes sont assujetties à la loi de la corrélation normale.

Dans notre démonstration nous ferons usage des notations suivantes: ρ — la valeur absolue du vecteur, dont l'origine coïncide avec l'origine des coordonnées rectangulaires, θ — l'angle que ce vecteur fait avec l'axe OX, x, y — les composantes du vecteur, $\vec{\rho_0}$ — la valeur moyenne du vecteur, θ_0 — l'angle entre le vecteur moyen et l'axe OX, x_0, y_0 — les composantes du

vecteur moyen, σ_x, σ_y — les écarts moyens quadratiques de x et de y, r — le coefficient de corrélation entre x et y. Outre les grandeurs énumérées, nous appliquerons les expressions composées:

$$K = \sigma_x^2 + \sigma_y^2,\quad L = \sigma_x \sigma_y \sqrt{1 - r^2};$$

$$H = \frac{1}{2}(\sigma_x^2 y_0^2 - 2r\sigma_x \sigma_y x_0 y_0 + \sigma_y^2 x_0^2);$$

$$N = \sqrt{(\sigma_x^2 y_0 - r\sigma_x \sigma_y x_0)^2 + (\sigma_y^2 x_0 - r\sigma_x \sigma_y y_0)^2};$$

$$\gamma = \alpha - \mu,\ \text{où}\ \operatorname{tg} 2\alpha = \frac{2\sigma_x \sigma_y r}{\sigma_x^2 - \sigma_y^2},\ \operatorname{tg}\mu = \frac{\sigma_x^2 y_0 - r\sigma_x \sigma_y x_0}{\sigma_y^2 x_0 - r\sigma_x \sigma_y y_0}.$$

Il est facile à vérifier que toutes ces expressions sauf les grandeurs angulaires α et μ sont invariantes par rapport à la rotation des axes de coordonnées.

Nous étudierons d'abord le cas particulier où le vecteur moyen est égal a zéro, c'est à dire $x_0 = y_0 = \rho_0 = 0$. Dans ce cas la probabilité pour que l'extrémité du vecteur $\vec{\rho}$ soit située dans le quadrangle

$$\{x, x + dx;\quad y, y + dy\}$$

est de la forme de

$$\frac{1}{2\pi L} e^{-\frac{1}{2L^2}(\sigma_y^2 x^2 - 2r\sigma_x \sigma_y xy + \sigma_x^2 y^2)} \cdot dxdy,$$

d'où, en appliquant une règle bien connue, on obtient la probabilité pour que l'extrémité du vecteur tombe dans le quadrangle $\{\rho, \rho + d\rho;\ \theta, \theta + d\theta\}$. Cette probabilité a pour expression

$$\frac{1}{2\pi L} e^{-\frac{\rho^2}{2L^2}(\sigma_x^2 \sin^2\theta - 2r\sigma_x \sigma_y \sin\theta\cos\theta + \sigma_y^2 \cos^2\theta)} \cdot \rho d\rho d\theta.$$

Pour obtenir la loi de probabilité de ρ il suffit d'intégrer cette expression par rapport à θ entre les limites 0 et 2π. On trouve ainsi, en négligeant la différentielle $d\rho$,

$$P_\rho = \frac{\rho}{2\pi L} \int_0^{2\pi} e^{-\frac{\rho^2}{2L^2}(\sigma_x^2 \sin^2\theta - 2r\sigma_x \sigma_y \sin\theta\cos\theta + \sigma_y^2 \cos^2\theta)} \cdot d\theta.$$

Posons maintenant $\theta = \psi + \alpha$, où $\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{2\sigma_x \sigma_y r}{\sigma_x^2 - \sigma_y^2}$. Si nous faisons usage de l'identité $a^2 \sin^2\psi + b^2 \cos^2\psi = \frac{a^2 + b^2}{2} - \frac{a^2 - b^2}{2}\cos 2\psi$, nous avons

$$P_\rho = \frac{\rho}{2\pi L} e^{-\frac{K\rho^2}{4L^2}} \int_0^{2\pi} e^{\frac{\rho^2\sqrt{K^2 - 4L^2}}{4L^2}\cos 2\psi} \cdot d\psi.$$

En vertu de la relation

$$I_n(z) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{z\cos\varphi + n\varphi i} \cdot d\varphi,$$

où $I_n(z) = (i)^{-n} \cdot J_n(iz)$ est une fonction de Bessel d'ordre n et d'argument imaginaire, on a finalement

$$P_\rho = \frac{\rho}{L} e^{-\frac{K\rho^2}{4L^2}} \cdot I_0\left(\frac{\rho^2\sqrt{K^2 - 4L^2}}{4L^2}\right).$$

En posant dans cette égalité $r = 0$ on retrouve un cas particulier déjà obtenu par A. Wagner (2). Dans le cas de $\sigma_x = \sigma_y = \sigma$, $r = 0$ nous avons

$$P_\rho = \frac{\rho}{\sigma^2} e^{-\frac{\rho^2}{2\sigma^2}},$$

c'est à dire la loi bien connue de Maxwell, correspondant au problème plan. Nous pouvons donc considérer nos résultats comme une généralisation de la loi de Maxwell. En posant

$$t=\frac{\rho}{\sqrt{k}},\quad \zeta=\sqrt{1-\left(\frac{2L}{K}\right)^2},$$

on peut ramener la loi de probabilité de t à la forme

$$P_t=\frac{2t}{\sqrt{1-\zeta^2}}e^{-\frac{t^2}{1-\zeta^2}}\cdot I_0\left(\frac{\zeta t^2}{1-\zeta^2}\right). \tag{1}$$

Le nouveau paramètre ζ est d'une signification très simple: c'est le plus grand des coefficients de corrélation qu'on puisse obtenir en faisant tourner les axes de coordonnées d'une manière quelconque. L'égalité (1) étant intégrée par rapport à t, il vient

$$P\{0<t<\tau\}=\frac{2}{1-\zeta^2}\int_0^{\tau} te^{-\frac{t^2}{1-\zeta^2}}\cdot I_0\left(\frac{\zeta t^2}{1-\zeta^2}\right)dt,$$

ce qui donne la probabilité pour que t soit inférieur à une limite donnée τ.

On peut calculer les moments d'ordre pair à l'aide de la fonction génératrice

$$\varphi(\omega)=(1-2K\omega+4L^2\omega^2)^{-\frac{1}{2}}$$

En particulier,

$$m_2=K=\sigma_x^2+\sigma_y^2,\ m_4=3K^2-4L^2=3(\sigma_x^2+\sigma_y^2)-4\sigma_x^2\sigma_y^2(1-r^2).$$

Au cas général de $\vec{\rho}_0\neq 0$, nous pouvons ramener la probabilité pour que l'extrémité du vecteur $\vec{\rho}$ tombe dans une aire

$$\{\rho,\rho+d\rho;\ \theta,\theta+d\theta\}$$

à la forme

$$\frac{1}{2\pi L}e^{-\frac{H}{L^2}}\cdot e^{-\rho^2B+C\rho}\cdot\rho d\rho d\theta, \tag{2}$$

où

$$B=\frac{1}{2L^2}(\sigma_x^2\sin^2\theta-2r\sigma_x\sigma_y\sin\theta\cos\theta+\sigma_y^2\cos^2\theta),$$

$$C=\frac{1}{L^2}[(\sigma_y^2x_0-r\sigma_x\sigma_y y_0)\cos\theta+(\sigma_x^2y_0-r\sigma_x\sigma_y x_0)\sin\theta].$$

La loi de probabilité de ρ sera

$$P_\rho=\frac{\rho}{2\pi L}e^{-\frac{H}{L^2}}\int_0^{2\pi}e^{-B\rho^2+C\rho}d\theta.$$

Par la substitution $\theta=\psi+\alpha$, $\operatorname{tg}2\alpha=\frac{2r\sigma_x\sigma_y}{\sigma_x^2-\sigma_y^2}$ on trouve

$$P_\rho=\frac{\rho}{2\pi L}e^{-\frac{H}{L^2}}\int_0^{2\pi}e^{\frac{\rho^2K}{4L^2}}\cdot e^{x\cos2\psi+y\cos(\psi+\gamma)}d\psi,$$

où $x=\frac{\rho^2\sqrt{k^2-4L^2}}{4L^2}$, $y=\frac{\rho N}{L^2}$, $\gamma=\alpha-\mu$. Pour transformer l'intégrale obtenue, on peut appliquer une relation connue de la théorie des fonctions de Bessel. Il est facile de montrer que

$$e^{x\cos\varphi}=I_0(x)2\cos\varphi I_1(x)+2\cos2\varphi I_2(x)+2\cos3\varphi I_3(x)+\ldots \tag{3}$$

En appliquant de plus la relation $2\cos u=e^{ui}+e^{-ui}$, on a*

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}e^{x\cos2\psi+y\cos(\psi+\gamma)}d\psi=I_0(x)I_0(y)+2\sum_{\nu=1}^{\infty}I_\nu(x)I_{2\nu}(y)\cos2\nu\gamma.$$

* La série (3) étant une série de Fourier d'une fonction continue, la convergence uniforme de la série à intégrer est garantie.

Par conséquent

$$P_\rho = \frac{\rho}{L^2} e^{-\frac{1}{L^2}\left(H + \frac{K\rho^2}{4}\right)} \cdot \left\{ I_0\left(\frac{\rho^2\sqrt{k^2 - 4L^2}}{4L^2}\right) I_0\left(\frac{\rho N}{L^2}\right) + \right.$$

$$\left. + 2 \sum_{\nu=1}^{\infty} I_\nu\left(\frac{\rho^2\sqrt{k^2 - 4L^2}}{4L^2}\right) I_{2\nu}\left(\frac{\rho N}{L^2}\right) \cos 2\nu\gamma. \right.$$

Dans le cas particulier de $\rho_0 = 0$, nous avons $N = 0$, $I_0(0) = 1$, $I_m(0) = 0$ $(m > 0)$ et nous retrouvons le résultat signalé plus haut. Dans le cas, où $r = 0$, $\sigma_x = \sigma_y = \sigma$, on a $K = 2\sigma^2$, $L = \sigma^2$, $N = \rho_0\,\sigma^2$, $K^2 - 4L^2 = 0$, $H = {}^1/_2\,\sigma^2\,\rho_0{}^2$ et

$$P_\rho = \frac{\rho}{\sigma^2} e^{-\frac{\rho^2 + \rho_0^2}{2\sigma^2}} \cdot I_0\left(\frac{\rho\rho_0}{\sigma^2}\right).$$

C'est la loi de probabilité qui a été immédiatement obtenue par A. Wagner (2). Il est facile de montrer que la fonction génératrice des moments d'ordre pair est de la forme:

$$\varphi(\omega) = (1 - 2K\omega + 4L^2\omega^2)^{-\frac{1}{2}} e^{\omega\frac{\rho_0^2 - 4H\omega}{1 - 2K\omega + 4L^2\omega^2}}.$$

A l'aide de la règle exprimée dans $M_{2n} = \left(\frac{d^n\varphi}{d\omega^n}\right)_{\omega=0}$ nous trouvons

$$M_2 = K + \rho_0{}^2,\ M_4 = 3K^2 - 4L^2 + 6K\rho_0{}^2 + 8H + \rho_0{}^4.$$

Pour obtenir la loi de probabilité de l'angle θ il suffit d'intégrer l'expression (2) par rapport à ρ. Nous avons ainsi

$$P_\theta = \frac{1}{4\pi L \cdot B} e^{\frac{C^2 - 4AB}{4B}} \cdot \left\{ e^{-\frac{C^2}{4B}} + \sqrt{\pi}\frac{C}{2\sqrt{B}}\left[1 + \Phi\left(\frac{C}{2\sqrt{B}}\right)\right] \right\}, \qquad (4)$$

où

$$A = \frac{H}{L^2},\ \Phi(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^t e^{-z^2} dz.$$

On peut simplifier ce résultat en supposant que la direction du vecteur moyen $\overrightarrow{\rho_0}$ coïncide avec celle de l'axe OX. La forme correspondante de la loi de probabilité (4) a été obtenue par H. Ertel (3). Indiquons de plus un cas particulier qui se présente en posant $\sigma_x = \sigma_y = \sigma$, $r = 0$:

$$P_\theta = \frac{1}{2\pi\sigma^2} e^{-\frac{\rho_0^2}{2\sigma^2}\sin^2(\theta - \theta_0)} \cdot \left\{ e^{-\frac{\rho^2\cos^2(\theta - \theta_0)}{2\sigma^2}} + \sqrt{\pi}\frac{\rho_0\cos(\theta - \theta_0)}{\sigma\sqrt{2}}\left[1 + \Phi\left(\frac{\rho_0\cos(\theta - \theta_0)}{\sigma\sqrt{2}}\right)\right] \right\}.$$

J'adresse mes sincères remerciements au prof. E. Sluckij pour la bienveillante attention accordée à mon travail et pour les précieuses observations que je lui dois.

Observatoire météorologique
de l'Institut de Météorologie et d'Hydrologie.
Moscou.

Manuscrit reçu
le 5. II. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITTÉRATURE CITÉE

1 Ch. M. Schols, Verhand. koninkl. Akad. van Wetensch., Vijftiende deel, 1875. 2 A. Wagner, Gerl. Beitr. z. Geoph., 24, 886 (1929). 3 H. Ertel, ZS. f. Geoph., 6, 329 (1930).

МАТЕМАТИКА

А. И. ПОПОВ

О НЕКОТОРЫХ РЕЗУЛЬТАТАХ В. БРУНА

(*Представлено академиком И. М. Виноградовым 15 II 1935*)

1. В одной из своих работ (1) В. Брун дает несколько формул, связанных с распределением простых чисел; если положить

$$f(x)=\pi(x)+\frac{1}{2}\pi\left(\sqrt{x}\right)+\frac{1}{3}\pi\left(\sqrt[3]{x}\right)+\dots, \tag{1}$$

где $\pi(x)$ есть число простых в промежутке $(2, x)$, и ввести арифметические функции $\tau_\alpha(n)$, определяемые соотношением

$$[\zeta(s)]^\alpha=\sum_{n=1}^{x}\frac{\tau_\alpha(n)}{n^s}, \tag{2}$$

то может быть написано следующее равенство, только внешне отличное от формулы (8) цитируемой статьи Бруна:

$$f(x)=-\sum_{k=1}^{N}\frac{1}{k}+\binom{N}{1}\sum_{1}^{x}\tau_1(k)-\frac{1}{2}\binom{N}{2}\sum_{1}^{x}\tau_2(k)+ \\ +\frac{1}{3}\binom{N}{3}\sum_{1}^{x}\tau_3(k)-\dots \tag{3}$$

Здесь $\binom{N}{n}$ есть число сочетаний из N элементов по n, а N целое число, которое не может быть меньше $[\log_2 x]$. Можно переписать равенство (3) в разностной форме:

$$f(x)-f(x-1)=\binom{N}{1}\tau_1(x)-\frac{1}{2}\binom{N}{2}\tau_2(x)+\frac{1}{3}\binom{N}{3}\tau_3(x)-\dots \tag{4}$$

2. Нетрудно видеть, что величины $\tau_\alpha(x)$ суть целые относительно α многочлены степеней, непревосходящих $[\log_2 x]$, что следует непосредственно из (2). Поэтому к ним применима формула, справедливая для всякого целого многочлена степени N или низшей, чем N, именно:

$$F'(0)=-F(0)\sum_{1}^{N}\frac{1}{k}+NF(1)-\frac{1}{2}\binom{N}{2}F(2)+\frac{1}{3}\binom{N}{3}F(3)-\dots \tag{5}$$

Эта формула легко выводится непосредственно с помощью понятия о конечных разностях или из интерполяционной формулы Лагранжа; она была известна, в сущности, еще Буняковскому и применена Вороным в его известной работе о бернуллиевых числах (2).

Дифференцируя равенство (2) по α и полагая $\alpha=0$, найдем:

$$\lg\zeta(s)=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\tau'_0(n)}{n^s} \tag{6}$$

или

$$\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\tau'_0(n)}{n^s}=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{f(n)-f(n-1)}{n^s}, \tag{7}$$

откуда

$$\tau'_0(x)=f(x)-f(x-1). \tag{8}$$

Если теперь положить в (5):

$$F(\alpha)=\tau_\alpha(x),\ F(0)=0\,(x>1),\ F(0)=1\,(x=1),$$

то, с помощью (7), находим непосредственно (4), а следовательно и (3), т. е., формулу Бруна. Совершенно аналогичным образом доказываются и другие его соотношения, указанные в цитируемой статье (1), и много новых, с помощью различных рядов Дирихле, подобных $\zeta(s)$.

3. Точно также, из формулы для целого многочлена $F(\alpha)$ степени n, причем $N>n$, именно:

$$F(0)=F(1)-\binom{N}{1}F(2)+\binom{N}{2}F(3)-\ldots, \qquad (9)$$

находим, полагая $F(\alpha)=\tau_{\alpha-1}(x)$ и принимая во внимание, что $\tau_{-1}(x)$ есть $\mu(x)$ (функция Мёбиуса), следующее равенство, полученное нами еще в 1925 г.:

$$\sum_1^x \mu(m)=N-\binom{N}{2}x+\binom{N}{3}\sum_1^x \tau_2(m)-\binom{N}{4}\sum_1^x \tau_3(m)+\ldots, \qquad (10)$$

в котором $N>[\log_2 x]$, что очевидно из предыдущего. Существует целый ряд подобных соотношений. Им можно дать очень простые арифметические доказательства. Другим источником для получения результатов, подобных результатам Бруна, является известное тождество Чебышева, применения которого можно найти, например, в докторской диссертации И. И. Иванова (3).

4. Пусть дано некоторое целое число n; возьмем все числа, кроме единицы, простые с n и непревосходящие $\left[\frac{n}{2}\right]$; эти числа назовем числами α_1. Образуем ряд чисел $\left[\frac{n}{\alpha_1}\right]=\beta_1$ и с каждым из них поступим таким же образом, как и с первоначально данным числом n, т. е., для каждого числа β_1 найдем все числа, взаимно-простые с β_1 и лежащие в промежутке $\left(2,\left[\frac{\beta_1}{2}\right]\right)$; назовем последние α_2 и для каждого β_1 найдем из принадлежащих ему чисел α_2 всевозможные $\left[\frac{\beta_1}{\alpha_2}\right]=\beta_2$ и т. д., повторяя этот прием до тех пор, пока он сам не закончится после конечного числа операций, что, очевидно, всегда будет иметь место. Так обнаружим справедливость равенства, в котором $\varphi(n)$ есть число чисел, простых с n и непревосходящих n:

$$2\sum_{k=1}^{k=n}\mu(k)=-\varphi(n)+\sum_{\beta_1}\varphi(\beta_1)-\sum_{\beta_2}\varphi(\beta_2)+\sum_{\beta_3}\varphi(\beta_3)-\ldots, \qquad (11)$$

где суммы распространены на все значения чисел $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \ldots$, полученные указанным манером. Подобные алгоритмы можно видоизменять довольно разнообразно. Непосредственная связь со сказанным в параграфах 2 и 3 ясна. Приведем численный пример к (11): $n=60$, числа α_1, простые с числом 60 и заключенные в интервале (2, 30), будут 7, 11, 13, 17, 19, 23, 29; для чисел $\beta_1=\left[\frac{60}{\alpha_1}\right]$ получим значения 8, 5, 4, 3, 3, 2, 2; из них только для 8 и 5 найдутся числа α_2, именно, 3 и 2; числа β_2 будут: $\left[\frac{8}{3}\right]=2$, $\left[\frac{5}{2}\right]=2$, так что чисел α_3 не будет, и алгоритм, очевидно, заканчивается.

Получаем:

$$2\sum_{n=1}^{n=60}\mu(m) = -\varphi(60) + \varphi(8) + \varphi(5) + \varphi(4) + 2\varphi(3) + 2\varphi(2) - 2\varphi(2) = -2.$$

5. Рассматривая количества $N_\alpha(n)$, определяемые соотношением

$$\left(1 + 2\sum_{n=1}^{\infty} x^{n^2}\right)^\alpha = 1 + \sum_{1}^{\infty} N_\alpha(n)\, x^n \tag{12}$$

и употреблявшиеся нами в некоторых работах (4), убеждаемся, что $N_\alpha(n)$ суть полиномы от α (степени n). Поэтому к ним приложимы рассуждения, подобные изложенным в параграфах 2 и 3. Вспоминая еще известное из теории эллиптических функций разложение левой части (12) в бесконечное произведение, именно,

$$\begin{aligned} 1 + 2\sum_{1}^{\infty} x^{n^2} = (1+x)^2 (1+x^3)^2 (1+x^5)^2 (1+x^7)^2 \ldots \\ \ldots (1-x^2)(1-x^4)(1-x^6)(1-x^8)\ldots, \end{aligned} \tag{13}$$

находим без труда равенство (где $M \geq n$):

$$\begin{aligned} \binom{M}{1} N_1(n) - \frac{1}{2}\binom{M}{2} N_2(n) + \frac{1}{3}\binom{M}{3} N_3(n) - \ldots = \\ = 2\sum_{n=\delta\delta\ (\delta\ \text{нечетное})} \frac{(-1)^{\delta-1}}{\delta} - \sum_{n=\delta\delta\ (\delta\ \text{четное})} \frac{1}{\delta}. \end{aligned} \tag{14}$$

Суммы во второй части (14) распространены на всех делителей числа n, причем δ нечетное в первой сумме и четное во второй. Равенства, подобные указанным, существуют для многих арифметических функций, аналогичных $\tau_\alpha(n)$ и $N_\alpha(n)$, именно, для тех функций, которые способны выражать число представлений чисел слагаемыми или множителями определенного вида.

Индустриальный институт.
Ленинград.

Поступило
15 II 1935.

MATHEMATIK

ÜBER EINIGE ERGEBNISSE VON V. BRUN

Von A. I. POPOV

(*Vorgelegt von I. M. Vinogradow, Mitglied der Akademie, d. 15. II. 1935*)

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser gibt einen neuen Beweis für die Ergebnisse von Brun (1) und zeigt, dass sie sich einfach aus den Eigenschaften von gewissen Polynomen folgern lassen, welche den durch die Beziehung (2) des Textes definierten Polynomen (in Bezug auf α) $\tau_\alpha(n)$ analog sind.

Formeln und Algorithmen, die denen von Brun analog sind, können, wie Verfasser zeigt, für eine ganze Reihe arithmetischer Funktionen angegeben werden; Beispiele dafür bieten die Beziehungen (10), (11) und (14).

Industrielles Institut.
Leningrad.

Eingegangen
d. 15. II. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] V. Brun, Den syvende Skandinaviske matematikerkongress i Oslo, 1930, p. 88. [2] Г. Ф. Вороной, Сообщения Харьковского математического общества, 2 серия, т. II, 1891, стр. 129. [3] И. И. Иванов, О некоторых вопросах, находящихся в связи со счетом простых чисел, 1901, стр. 1 и след. [4] А. И. Попов, ПАН, 1934, № 6; ДАН, 1934, т. IV, № 7-8; ДАН, 1935, т. II, № 2.

АСТРОНОМИЯ

И. С. АСТАПОВИЧ и В. В. ФЕДЫНСКИЙ

О ВЫСОТАХ МЕТЕОРОВ

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 17 II 1935*)

Изучение метеоров является важным вспомогательным методом исследования верхних слоев атмосферы. Высоты возгорания и погасания являются основными данными в этих исследованиях. Главные этапы изучения высот отмечены работами Брандеса, Бесселя [1], Вейсса [2], Х. Ньютона [3], Нисселя [4, 10, 23], Деннинга [5] и др.; в настоящее время известно около 2000 высот, определенных визуально из корреспондирующих наблюдений. Однако этот материал относится к недостаточно однородной совокупности объектов, и, обобщая результаты обработок, мы часто сталкиваемся с внутренними противоречиями, указывающими на неблагополучие как в методике наблюдений, так и в интерпретации результатов. Эти обстоятельства сделались особенно существенными с того момента, когда Линдеман и Добсон [7], Спарроу [8], Марис [9] и др. исследователи истекшего десятилетия по данным метеорной астрономии начали делать те или иные выводы о строении верхних слоев атмосферы, между тем как эти данные нуждаются в критическом пересмотре. Ниже мы рассматриваем некоторые вопросы, возникающие в итоге подобной ревизии; как нам кажется, разбор этих вопросов приводит к необходимости некоторого уменьшения общепринятых значений высот возгорания и погасания метеоров на довольно заметную величину.

2. Сравнение высот метеоров с высотами метеоритов и болидов, с одной стороны, и телескопических метеоров, с другой, приводит к заключению, что основной ход высоты H в функции массы резко нарушается в группе метеоров 1—5 звездных величин. Действительно, взяв например высоты погасания H_2, тщательно обработанные Нисселем [10] и статистически достаточные, сравним их с высотами телескопических метеоров, полученных Эпиком [11] в 1930 г. (табл. 1).

Таблица 1

Сравнение высот метеоров

Объекты	Метеориты	Детонирующие болиды	Болиды	Метеоры 1—5 зв. вел.	Телескопические метеоры
Высота H_2 км . .	22.0	31.0	60.0	86.3	< 84
Число наблюдений	16	57	147	109	24

Поскольку можно думать, что высоты болидов, вычисленные по многим наблюдениям, и высоты телескопических метеоров, определенные инструментально, являются более точными, то следует допустить, что высоты обыкновенных метеоров являются преувеличенными даже относительно определенных корреспондирующим методом высот прочих объектов, и потому вероятно их высота $H_2 < 84$ км.

3. В некоторой своей части эта невязка может быть объяснена неверной интерпретацией наблюдений как статистического целого.

Рассмотрим какой-либо произвольный ряд определений высот; дисперсия числа метеоров в подобном ряде по аргументу высоты есть след-

ствие: а) случайных отклонений индивидуальных метеоров от некоторой „средней“ величины и b) влияния случайных ошибок наблюдения; при визуальных работах последние могут достигать значительной величины ([15, 16, 17]). Построим кривую распределения частот $N = \Phi(H)$ метеоров по аргументу H данного ряда; определяемые из корреспондирующих наблюдений параллаксы $\pi \leqslant 0$ не встречаются в каталогах высот, так как обычно отбрасываются как явно ошибочные; с другой стороны границы участка неба, в котором производятся наблюдения, ограничивают верхний предел возможного параллакса π_{max}, которому соответствует некоторый предел минимальной высоты $H = h$; следовательно базис кривой распределения имеет пределы $H = h$ и $H = \infty$. Но поскольку максимальная частота появления относится к некоторой конечной высоте $H_M (h < H_M < \infty)$, то такая кривая распределения принадлежит к одному из семи типов асимметрических кривых Пирсона.

Для подобной кривой значения среднего арифметического, медианы и моды, как известно, будут отличаться друг от друга, располагаясь в порядке убывающих значений варианты H. Наивероятнейшее значение исследуемой величины H будет представлено модой кривой $\Phi(H)$, тогда как до сих пор обычно употреблялось среднее арифметическое; Гофмейстер ([6]) вскользь замечал, что это обстоятельство вносит систематическую ошибку, а Фишер, Эпик и Мальцев становились на более правильный путь, применяя в своих работах среднее гармоническое. Чтобы иллюстрировать практическое следствие вышесказанного, приведем сравнение среднего арифметического и моды для трех рядов наблюдений.

Таблица 2

1. Корреспондирующие определения высот Персеид 1886—1915 [Деннинг ([5])]

Пределы H	> 120;	120—110	—100	—90	—80	—70	—60	—50	—40	—30	—20	—10	англ. миль
Частота H_1	5	2	4	11	32	44	19	2	2	0	0	0	—
Частота H_2	0	1	0	0	8	2	20	58	32	1	2	1	—

2. Корреспондирующие определения высот Лирид 1911—1931 [Гофмейстер ([12])]

Пределы H	210—180	—150	—120	—90	—60	—30	—0 км
Частота H_1	1	2	10	18	9	0	0
Частота H_2	0	0	4	6	24	6	0

3. Односторонние определения высот Леонид 1930—1933 [Федынский ([13])] *

Пределы H	> 240;	240—210	—180	—150	—120	—90	—60	—30	—0 км
Частота H_1	5	4	5	5	8	11	16	8	0
Частота H_2	5	0	4	2	7	7	18	16	8

На основании этого материала получена табл. 3.

Таблица 3

Наивероятнейшие значения высот из различных рядов наблюдений

Ряд / Высоты км	Персеиды ($n = 120$) Деннинг ([5])			Лириды ($n = 40$) Гофмейстер ([12])			Леониды ($n = 62$) Федынский ([13])		
	Ср. ар.	Мода	ΔH	Ср. ар.	Мода	ΔH	Ср. ар.	Мода	ΔH
Возгорание H_1	131.2	117.2	+ 13.9	112.7	98.6	+ 14.1	128	88	+ 40
Погасание H_2	87.4	85.0	+ 3.4	82.4	81.2	+ 1.2	92	55	+ 37

* Поправка нуль-пункта шкалы высот не введена.

4. Но кроме того существуют и другие, независимые от вышеизложенных, соображения, подтверждающие необходимость некоторого снижения принимавшихся до сих пор средних значений высот метеоров. Впервые в 1868 г. Саймон Ньюком [14] указал на существование невязки между продолжительностью τ полета метеоров потока Леонид 1867 г. ($\tau < 1$ сек.) и значением τ, полученным из отношения длины пути L (выведенной из корреспондирующих наблюдений) к известной геоцентрической скорости v_g потока $\left(\tau = \frac{67}{44} > 1 \text{ сек.}\right)$; он допускал, что напр. среднее значение $H_1 = 102$ следует снизить до 75 англ. миль. Деннинг [5] вообще считал, что высоты $H_1 > 150$ миль происходят в силу ошибок наблюдений; из 577 высот его каталога 461 ниже 100 миль. Далее, Гофмейстер [15], а более определенно Штауде [16] и Станюкович [17], указывали на существование некоторого физиологического эффекта, благодаря которому обычно путь метеора наносится наблюдателем ближе к радианту, чем он есть в действительности („ошибка сноса"). Из элементарного соотношения

$$H_{1,2} = L \sin \psi_{2,1} \cos z_{1,2} \sec l,$$

где ψ — элонгация от радианта, z — зенитное расстояние точек H_1 и H_2, а l угловая длина пути $l = \psi_2 - \psi_1$, Гофмейстер [15] выводит L, пользуясь заданным значением $H_{1,2}$. Полученные им скорости Лирид из соотношения $v_g = L : \tau$ оказались невероятно большими (150—200 км/сек.), что объясняется ошибками наблюдений и, повидимому, чрезмерно большими значениями принимавшихся $H_{1,2}$. Это же выражение И. Астапович применил для прямого одностороннего определения высот метеоров с известной v_g (Леониды, 1932, и Ориониды, 1933), отчасти следуя мысли Иессе [19] 1886 г.; полученные значения H оказываются на 10—20% ниже определенных из корреспондирующих наблюдений.

Существуют еще и другие соображения в пользу снижения значений $H_{1,2}$. Так, напр., корреспондирующие фотографические определения, к сожалению до сих пор никем не систематизированные, показывают в общем, что большинство высот не превышает 100, а часто близко к 80 км. Метеоры, оставляющие ионизационные следы, позволяют определять высоты, свободные от ошибок сноса; так как для следов $H_2 = 80$—82 км, а часто метеоры пролетают дальше, то приходится допустить высоты их погасания меньшими 80—82 км.

5. Пересмотр значений высот метеоров неизбежно влечет за собой соответствующие выводы о наблюдаемых скоростях метеоров v_g, из которых затем выводятся гелиоцентрические скорости v_h. Оказывается, что для преобладающей массы болидов [напр. каталога 611 болидов Нисля-Гофмейстера [20]], в том числе даже принадлежащих заведомо периодическим потокам (где $v_h < \sqrt{2}$), гелиоцентрические скорости оказываются гиперболическими, т. е. $v_h > \sqrt{2}$), даже несмотря на обычную тенденцию наблюдателей переоценивать τ. Поскольку наивероятнейшие значения H_1 требуют большего снижения, нежели наивероятнейшие значения H_2, которые наблюдаются более уверенно (см. табл. 3), то это приведет к общему уменьшению L, а следовательно и v_g, на 25—30%, что в итоге сблизит наблюденные v_h с теоретическими.

6. В свете изложенного по новому ставится вопрос о так наз. верхней инверсии, полученной Линдеманом и Добсоном [7]. Как хорошо известно, они нашли значения плотности атмосферы в точках возгорания метеоров, в 10^2—10^3 превосходящие принимавшиеся до тех пор для изо-

термической атмосферы, что они объяснили наличием температурной инверсии до 300° K (а по Уиплю, пересмотревшему материал, даже до 380° K) против 220° K в более низких слоях. Позднейшие исследования подтвердили правильность общего хода заключений Линдемана и Добсона, но было признано, что значения плотностей являлись переоцененными; эта невязка найдет себе простое объяснение в том предположении, что высоты метеоров были систиматически преувеличены, и полученные значения плотностей в действительности должны быть отнесены к более низким высотам.

7. Рассмотрение вышеизложенного приводит к следующим выводам: 1) наивероятнейшие значения высот метеоров должны быть заметно уменьшены против общепринятых средних арифметических; 2) необходим пересмотр всех имеющихся материалов по определению метеорных высот с точки зрения исключения систематических ошибок и вывода истинных значений; 3) необходима разработка новых независимых методов определения высот [в том числе односторонних: геометрического метода Иессе [19], статистического — Б. П. Герасимовича [21], физического — К. Станюковича [22], двухстороннего фотографического и. т. д.].

Всесоюзное астро-геодезическое общество.
Москва.
Астрономический институт.
Ленинград.

Поступило
17 II 1935.

ASTRONOMY

ON THE HEIGHTS OF METEORS

By I. S. ASTAPOVIČ (ASTAPOWITSCH) and V. K. FEDYNSKIJ

(*Communicated by S. I. Wawilow, Member of the Academy, 17. II. 1935*)

SUMMARY

The authors point out that certain conclusions as to the constitution of the upper strata of the atmosphere are based upon the values of the mean heights of appearance and disappearence of meteors [7, 8, 19]. But, owing to the fact that all these heights were determined by the method of corresponding (double) observations alone, burdened by a sensible error ($\Delta\psi = \psi_{obs.} - \psi_{true} < 0$, ψ being the elongation of meteor from the radiant), the usually adopted values of heights ought to be diminished. A revision of the existing catalogues [5] of heights becomes urgent, as well as the development of new independent methods of their determination proposed by Iesse [19] Gerasimovič [21], Stanjukovič [22], and others. Moreover, the asymmetry of the frequency curve of heights shows that the mood is the most probable value of heights and not the usually adopted mean arithmetic value of H. Table 3 gives the error ΔH for three series of observations [5, 12, 13]. The necessity of such a diminution of heights is confirmed by a comparison of the disappearance heights of meteorites, fireballs, and telescopic meteors, as well as by 1) the discordance in the length of the real path, mean velocity, and duration of flight [14], 2) the sign of the error $\Delta\psi$ ($\Delta\psi < 0$) [16, 17], 3) the hyperbolic values of the velocity of Lyrids obtained by Hoffmeister [15] and the values of velocities of meteors belonging to periodic showers [20], 4) a photographic determination of heights, 5) a one-sided determination [18] of the heights of the Leonids (1932) and Orionids (1933).

Astro-geodetical Society.
Moscow.
Astronomical Institute.
Leningrad.

Received
17. II. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] F. W. Bessel, A. N., **16**, 1839 [2] E. Weiss, A. N., **72**, 1868; **76**, 1870; Denkschr. d. K. Ak. d. Wiss., **77**, 255—347, 1905. [3] N. A. Newton, Am. J. Sci. (2), **38**, 136, 1864; (2), **39**, 193, 1864; (2), **40**, 250, 1865. [4] G. v. Niessl, M. N., **57**, 1897; Sitzb. Wien. Ak., IIa, **114**, 1477, 1905; **121**, 1883, 1912. [5] W. F. Denning, N. (L), **57**, 540, 1898. — Каталоги высот: M. N., **57**, 1897; **72**, 1912; **76**, 1916 etc. [6] C. Hoffmeister, Met. ZS., **44**, 464—466, 1927 — B. Мальцев, M. N., **90**, 1930. [7] F. A. Lindemann and G. B. Dobson, Proc. Roy. Soc. (L.) A, **102**, 44, 1923; **103**, 339, 1923. — G. Dobson, Quart. J. R. Met. Soc., **49**, 152—165, 1923. — F. Lindemann, N. (L.), **118**, I95, 1926. — Критика C. Sparrow: Ap. J., **63**, 90, 1926. — Обзоры: Radakowič, Met. ZS., **43**, 441, 1926; **44**, 326, 1927. [8] C. Sparrow, Ap. J., **63**. 90—110, 1926. [9] H. B. Maris, N. (L.), **120**, 839, 1927. — Berkeley, ib., **120**, 954; Terr. Magn. and Atm. El., **34**, 309—316, 1929 (реф. Phys. Ber., **11**. 1106, 1930); ibid. **33**, 233—255, 1928 (реф. Met. ZS. **46**, 160, 1929). [10] G. v. Niessl, Smiths. Misc. Coll, **66**, № 16, 1917. [11] E. Oepik, Publ. Obs. Astr. de Tartu, 27a, 2, 1930; P. A., **30**, 219, 1931. — Бюлл. колл. набл., 17, 40—42, 1932. [12] C. Hoffmeister, Veröff. Stw. zu Sonneberg, 1931. [13] В. В. Федынский и др. „Леониды 1902—1933 г." (в печати). [14] S. Newcomb, Am. J. Sci. (2), **45**, 233, 1868 (abstract). [15] C. Hoffmeister, A. N., 200, 205, 1914. [16] Н. Штауде, РАЖ, **1**, 90, 1914; **2**, № 5-6, 1925; Изв. Науч. инст. Лесгафта, **2**, 1920; **6**, 1923; Крит. замеч. Бюлл. колл. набл., 16, 27—28, 1932 (Москва); Бюлл. Ср.-Аз. гос. унив., 15, 1927. [17] К. Станюкевич, АЖ, **10**, 457—464, 1933. [18] И. Астапович. Односторонние определения высот Леонид 1932 и Персеид 1933 (в печати). [19] Iesse, A. N., **114**, 145, 1886. [20] G. v. Niessl u C. Hoffmeister, Denkschr. Wien. Ak., m.-n. Kl., **100**, Wien, 1925. [21] Б. П. Герасимович, Зап. Харьк. унив., 1915. [22] К. П. Станюкович, Бюлл. колл. набл., 16, 27—33, 1932. [23] G. v. Niessl, Enz. d. math. Wiss., 6 (2), 10, 454, 1910. — W. F. Denning, M. N., 73, 1918. — A. Wegener, Met. ZS., **44**, 281—288, 1927. — M. N., 90, 568—575, 1930.

ФИЗИКА

Ю. А. КРУТКОВ

член-корреспондент Академии Наук СССР

ЗАМЕЧАНИЕ О ГИББСОВЫХ „БОЛЬШИХ СОБРАНИЯХ" И МЕТОДЕ ДАРВИНА И ФОУЛЕРА

С. Шубин в заметке, появившейся в этих Докладах, изящным образом получил указанную в заглавии связь ([1]). В связи с одной моей работой ([2]) он толкует некоторую формулу приведения как интегральное уравнение, решение которого естественным образом дает указанную связь. Здесь я хочу показать следующее: если за основу взять формулы Дарвина и Фоулера, то из них сразу следует функция Гиббса распределения для „большого собрания" ([3]).

1. Дабы не усложнять излишне формул, рассматриваем пример, подробно разобранный в книге Фоулера ([4]), газообразной системы с двумя сортами атомов α и β и одной возможной реакцией $\alpha + \beta \rightleftarrows \alpha\beta$. Если A и B общее число атомов α и β, то полное число комплексий при заданной энергии E равно

$$C(A, B, E) = \frac{A!\,B!}{(2\pi i)^3} \int\int\int \frac{dx_1\,dx_2\,dz}{x_1^{A+1}\,x_2^{B+1}\,z^{E+1}} \exp\{x_1 f_1(z) + x_2 f_2(z) + x_1 x_2 g(z)\}. \tag{1}$$

Пути интегрирования — окружности вокруг начал координат как центров ($|z| < 1$, $|x_1|$ и $|x_2|$ произвольны); f_1, f_2, g суммы состояний для атомов α и β и молекулы $\alpha\beta$. Вместо показателя пишем

$$x_1 f_1(z) + x_2 f_2(z) + x_1 x_2 g(z) = V[x_1 F_1(z) + x_2 F(z) + x_1 x_2 G(z)], \tag{2}$$

где V объем системы. Рассмотрим подсистему объема v и найдем вероятность иметь ей ν_1 свободных атомов α, ν_2 свободных атомов β, ν молекул $\alpha\beta$ и фазу в фазовом элементе $d\sigma$. Если a и b числа атомов α и β в системе v, то эта вероятность равна

$$\frac{A!\,B!\,d\sigma}{a!\,(A-a)!\,B!\,(B-b)!}\,\frac{a!\,b!}{\nu_1!\,\nu_2!\,\nu!}\,\frac{C(A-a,\,B-b,\,E-\varepsilon)}{C(A,\,B,\,E)}, \tag{3}$$

где ε энергия подсистемы; если принять во внимание (1) и (2), то получим

$$\frac{d\sigma}{\nu_1!\,\nu_2!\,\nu!}\,\frac{\iiint \frac{dx_1\,dx_2\,dz}{x_1^{A-a+1}\,x_2^{B-b+1}\,z^{E-\varepsilon+1}}\exp\{(V-v)\,[x_1F_1+x_2F_2+x_1x_2G]\}}{\iiint \frac{dx_1\,dx_2\,dz}{x_1^{A+1}\,x_2^{B+1}\,z^{E+1}}\exp\{V\,[x_1F_1+x_2F_1+x_1x_2G]\}}. \tag{4}$$

2. Чтобы вычислить отношение интегралов Q, пользуемся предположением

$$A,\ A-a,\ B,\ B-a,\ E,\ E-\varepsilon \quad \text{велики} \tag{5}$$

и получаем легко по методу перевала

$$Q=\xi_1^{\,a}\,\xi_2^{\,b}\,\vartheta^{\varepsilon}\exp\{-v\,[\xi_1F_1(\vartheta)+\xi_2F_2(\vartheta)+\xi_1\xi_2G(\vartheta)]\}. \tag{6}$$

Здесь ξ_1, ξ_2, ϑ значения x_1, x_2, z в точке перевала, и можно, что легко видеть, взять те же значения для числителя и для знаменателя. Если положить

$$\vartheta=e^{-\frac{1}{\Theta}},\quad \log\xi_1=\frac{\mu_1}{\Theta},\quad \log\xi_2=\frac{\mu_2}{\Theta}, \tag{7}$$

$$-v\,[\xi_1F_1(\vartheta)+\xi_2F_2(\vartheta)+\xi_1\xi_2G(\vartheta)]=\frac{\Omega}{\Theta}, \tag{8}$$

то для вероятности имеем

$$\frac{d\sigma}{\nu_1!\,\nu_2!\,\nu!}\exp\left[\frac{\Omega+a\mu_1+b\mu_2-\varepsilon}{\Theta}\right]. \tag{9}$$

Но

$$a=\nu_1+\nu,\quad b=\nu_2+\nu; \tag{10}$$

таким образом, если мы положим еще

$$\log(\xi_1\xi_2)=\frac{\mu_1+\mu_2}{\Theta}=\frac{\mu}{\Theta}, \tag{11}$$

то получим для вероятности выражение

$$\frac{\exp\frac{1}{\Theta}\,(\Omega+\mu_1\nu_1+\mu_2\nu_2+\mu\nu-\varepsilon)}{\nu_1!\,\nu_2!\,\nu!}\,d\sigma, \tag{12}$$

т. е. выражение Гиббса, причем сама собой получилась характерная для нашей реакции связь (11).

Таким образом, исходя из метода Дарвина-Фоулера, можно прямо придти к выражению Гиббса, преимущества коего те же, что канонического собрания по сравнению с микроканоническим.

Научно-исследовательский физический институт
при Ленинградском государственном университете.

Поступило
2 IV 1935.

BEMERKUNG ÜBER DIE GIBBSSCHEN „GRAND ENSEMBLES“ UND DIE METHODE VON DARWIN UND FOWLER

Von G. KRUTKOW,

korrespondierendem Mitglied der Akademie

S. Šubin hat in einer in dieser Zeitschrift erschienenen Notiz in eleganter Weise den im Titel genannten Zusammenhang dargelegt (1). In Anlehnung an eine Arbeit von mir (2) wird dabei eine Rekursionsformel für die Phasenausdehnung als Integralgleichung gedeutet, deren Lösung ungezwungen den Zusammenhang liefert. In dieser Notiz will ich folgendes zeigen: legt man die Formeln von Darwin und Fowler zu Grunde, so folgt aus ihnen sofort die Gibbssche Verteilungsfunktion für das „grand ensemble“ (3).

1. Um die Formeln nicht unnötig kompliziert zu machen betrachten wir das in dem Fowler'schen Buche (4) ausführlich behandelte Beispiel eines gasförmigen Systems mit zwei Sorten von Atomen α und β und einer möglichen Reaktion $\alpha + \beta \rightleftarrows \alpha\beta$. Sind A und B die Gesamtanzahlen der Atome α und β, so ist die Gesamtanzahl aller Komplexionen bei vorgeschriebener Energie E gleich

$$C(A, B, E) = \frac{A!\,B!}{(2\pi i)^3} \int\int\int \frac{dx_1\,dx_2\,dz}{x_1^{A+1}\,x_2^{B+1}\,z^{E+1}} \exp\{x_1 f_1(z) + x_2 f_2(z) + x_1 x_2 g(z)\}. \tag{1}$$

Die Integrationswege sind Kreise um die Ursprünge als Mittelpunkte ($|z| < 1$, $|x_1|$ und $|x_2|$ beliebig); f_1, f_2 und g sind die Zustandssummen für die Atome α und β und das Molekül $\alpha\beta$. Statt des Exponenten schreiben wir

$$x_1 f_1(z) + x_2 f_2(z) + x_1 x_2 g(z) = V[x_1 F_1(z) + x_2 F_2(z) + x_1 x_2 G(z)], \tag{2}$$

wo V das Volumen des Systems bedeutet. Wir betrachten nun ein Teilsystem vom Volumen v und fragen nach der Wahrscheinlichkeit, dass es ν_1 freie Atome α, ν_2 freie Atome β, ν Moleküle $\alpha\beta$ enthält und seine Phase in das Phasenelement $d\sigma$ fällt. Sind a und b die Zahl der Atome α und β im System v, so ist diese Wahrscheinlichkeit gleich

$$\frac{A!\,B!\,d\sigma}{a!\,(A-a)!\,b!\,(B-b)!} \cdot \frac{a!\,b!}{\nu_1!\,\nu_2!\,\nu!} \cdot \frac{C(A-a, B-b, E-\varepsilon)}{C(A, B, E)}, \tag{3}$$

wo ε die Energie des Teilsystems ist; oder, wenn wir (1) und (2) berücksichtigen, gleich

$$\frac{d\sigma}{\nu_1!\,\nu_2!\,\nu!} \cdot \frac{\int\int\int \frac{dx_1\,dx_2\,dz}{x_1^{A-a+1}\,x_2^{B+b-1}\,z^{E-\varepsilon+1}} \exp\{(V-v)[x_1 F_1 + x_2 F_2 + x_1 x_2 G]\}}{\int\int\int \frac{dx_1\,dx_2\,dz}{x_1^{A+1}\,x_2^{B+1}\,z^{E+1}} \exp\{V[x_1 F_1 + x_2 F_2 + x_1 x_2 G]\}}. \tag{4}$$

2. Um den an zweiter Stelle stehenden Quotienten Q auszuwerten, machen wir von der Voraussetzung

$$A,\ A-a,\ B,\ B-b,\ E,\ E-\varepsilon \quad \text{gross} \tag{5}$$

Gebrauch und erhalten dann leicht nach der Sattelpunktmethode

$$Q = \xi_1^{\,a}\,\xi_2^{\,b}\,\vartheta^{\varepsilon} \exp\{-v[\xi_1 F_1(\vartheta) + \xi_2 F_2(\vartheta) + \xi_1\xi_2 G(\vartheta)]\}. \tag{6}$$

Hier sind ξ_1, ξ_2, ϑ die Werte von x_1, x_2, z im Sattelpunkt und es dürfen, wie man leicht einsieht, für den Zähler und Nenner dieselben Werte genommen werden. Fassen wir nun alles zusammen und setzen noch

$$\vartheta = e^{-\frac{1}{\Theta}}, \quad \log \xi_1 = \frac{\mu_1}{\Theta}, \quad \log \xi_2 = \frac{\mu_2}{\Theta}, \tag{7}$$

$$-v\left[\xi_1 F_1(\vartheta) + \xi_2 F_2(\vartheta) + \xi_1 \xi_2 G(\vartheta)\right] = \frac{\Omega}{\Theta}, \tag{8}$$

so wird die Wahrscheinlichkeit gleich

$$\frac{d\sigma}{\nu_1!\,\nu_2!\,\nu!} \exp\left[\frac{\Omega + a\mu_1 + b\mu_2 - \varepsilon}{\Theta}\right]. \tag{9}$$

Nun ist

$$a = \nu_1 + \nu, \quad b = \nu_2 + \nu; \tag{10}$$

man hat also, wenn wir noch setzen

$$\log(\xi_1 \xi_2) = \frac{\mu_1 + \mu_2}{\Theta} = \frac{\mu}{\Theta}, \tag{11}$$

für die Wahrscheinlichkeit den Ausdruck

$$\frac{\exp\frac{1}{\Theta}(\Omega + \mu_1 \nu_1 + \mu_2 \nu_2 + \mu\nu - \varepsilon)}{\nu_1!\,\nu_2!\,\nu!}\, d\sigma, \tag{12}$$

d. h. den Gibbsschen Ansatz, wobei noch automatisch die zur unserer Reaktion gehörende Beziehung (11) herauskommt.

Man kann also, ausgehend von der Darwin-Fowler'schen Methode direkt zum Gibbsschen Ansatz gelangen, dessen Vorzüge dieselben sind wie die der kanonischen Verteilung im Vergleiche zur mikrokanonischen.

Physikalisches Forschungsinstitut
der Universität Leningrad.

Eingegangen
d. 2. IV. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] С. Шубин ДАН, т. I, 1935, 301. S. Šubin, C. R. Acad. Sci. URSS, v. I, 1935, 304. [2] ZS. f. Phys., **81**, 1933, 377. [3] Gibbs. Statistical Mechanics, Chapter XV. — Ю. Круткков, ЖРФХО, Физ. отд., **46**, 1914, 344. G. Krutkow, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., **46**, 1914, 344. [4] R. H. Fowler. Statistische Mechanik, Kapitel V, §§ 5.1, 5.2, 5.3, 5.5.

ФИЗИКА

В. К. АРКАДЬЕВ

член-корреспондент Академии Наук СССР

МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ В ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЕ

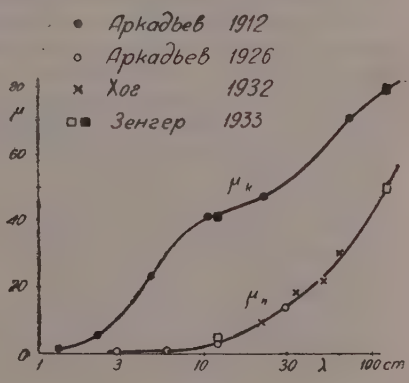
Зависимостью магнитных характеристик металлов от периода переменного магнитного поля обусловливается в частности протекание в ферромагнитных металлах электромагнитных процессов, которые определяются в слабых магнитных полях при помощи двух видов магнитной проницаемости ([1]): упругой, или консервативной, проницаемостью μ и вязкой, или консумптивной, проницаемостью μ'. Те значения проницаемости,

которые при сильно развитом скинэффекте получаются непосредственно из опыта, бывают двух родов [1]:

$$\mu_k = \sqrt{\mu^2 + \rho'^2} + \rho' \quad \text{и} \quad \mu_n = \sqrt{\mu^2 + \rho'^2} - \rho'.$$

Кривая μ_k, приведенная на фигуре, вычислена в 1912 г. [2] из наблюдения потери энергии волн, распространяющихся в ферромагнитных проволоках. В 1926 г. мной была вычислена [3] из отражения волн от проволок [4] кривая μ_n, здесь же приведенная. Мы видим, что μ_k и μ_n быстро падают в сторону коротких волн, обращаясь в 1 при $\lambda = 1$ см. Другие исследователи подтверждают этот результат.

Так, в 1932 г. Хог и Джонс [5] получили значения μ_n, представленные здесь крестиками. Зенгер [6] в 1933 г. получил значения μ_k и μ_n, которые тоже хорошо совпадают с приведенными кривыми. Мы видим, что в области волн от сантиметра до метра вопрос является более или менее ясным, и значения μ_k и μ_n различных исследователей хорошо согласуются друг с другом. В области радиочастот измерения проницаемости вначале были весьма противоречивы и связаны с большими трудностями. Здесь работали 10 исследователей в СССР и 19 в различных странах за границей. Теперь можно установить, что проницаемость в этой области падает в сторону коротких волн значительно менее быстро, чем в первой области, но тем быстрее, чем больше напряженность магнитного поля. К работам, в которых окончательно выясняется поведение ферромагнитных металлов в области этих частот, относятся исследования Малова [7], Волковой [8] и особенно Крейельсхеймера [9].



Несмотря на то, что представленные на нашей диаграмме данные относятся к разным материалам, она позволяет составить некоторое представление о магнитном спектре железа в сантиметровых волнах, т. е. о зависимости того или другого вида проницаемости железа от частоты магнитного поля.

Для объяснения быстрого спада проницаемости в этих волнах мною в свое время выдвигалась гипотеза [1] о резонансе элементарных магнитов, которая была впоследствии принята и использована в исследовании Ганса [10]. В 1918 г. я высказывал мысль о возможности торможения перемагничивания отдельных микрокристаллов железа возникающими в них при этом токами Фуко [11]. По Вейсу намагничивание поликристаллического металла [12] объясняется быстрым запрокидыванием вектора намагниченности в каждом из кристаллитов. Теперь этому соответствует „инверсия в элементарных магнитных областях“.

Согласно данным М. Четвериковой [13] структура железных проволок, подобных тем, в которых производились измерения μ_k и μ_n, весьма тонка: на приведенных ею микрофотографиях видны продольные фибры шириной не более микрона, т. е. 10^{-4} см.

Из измерений Введенского ([14]) следует, что железная проволока диаметром 0.01 см вследствие токов Фуко размагничивается в течение миллионных секунды. Кристаллит в микрон или менее толщиной, в который индукция должна проникать „крутым фронтом“, потребует на это время приблизительно в $\left(\frac{0.01}{0.0001}\right)^2 = 10^4$ раз ([15]) меньшее, т. е. около 10^{-10} сек. Кристаллит, окруженный другими кристаллитами, будет перемагничиваться в течение несколько большего времени, которое, однако, близко к периодам тех волн, при которых железо теряет способность перемагничиваться (см. фигуру).

В настоящее время можно предложить также гипотезу перемагничивания отдельных элементарных областей намагничивания микрокристаллов железа, в которых намагниченность распространяется с некоторой конечной скоростью, измеренной Сикстусом и Тонксом ([16]).

Примем, что перемагничивание происходит ступенеобразно, т. е. в отдельных элементарных областях в разное время, начинаясь в таких точках, которые находятся в наименее устойчивом состоянии, и допустим, что из этих точек намагниченность распространяется на всю элементарную область со скоростью, аналогичной той, с которой по Сикстусу и Тонксу распространяется намагниченность в растянутой ферромагнитной проволоке, представляющей собой как бы одну такую элементарную область.

Эта скорость обратно пропорциональна толщине пластинки и при толщине около 0.1 мм она порядка 10^4 см/сек.

Для отдельной пластинки порядка микрона скорость составит около $\frac{10^4 \cdot 0.1}{0.001} = 10^6$ см/сек., а время прохождения растояния в 1 μ около 10^{-10} сек., т. е. время, опять близкое к полупериоду тех волн (6 см), в которых железо запаздывает перемагничиваться (см. фигуру).

Так как в настоящее время ступенчатость обнаружена и при электрической поляризации диэлектриков ([17]), то изучение вопроса о протекании в периодическом поле намеченного выше явления распространения поляризации в элементарных областях приобретает более общее значение. Параллельно с построенными ранее ([18]) схемами дисперсии и абсорпции в электрическом и магнитном спектре для случая упруго-вязкого инерционного и безинерционного движения центров, теперь возможно построить аналогичную схему для случая нарастания поляризации по линейному закону; мы ищем величину и фазу поляризации в среде с областями различных размеров и различной начальной чувствительностью в смысле момента начала распространения поляризации. Последняя идет с постоянной скоростью в каждой отдельной области, но с различной скоростью в разных областях, в зависимости от условий их деформации, сжатия или натяжения соседними элементарными областями или кристаллитами.

Поступило
1 III 1935.

PHYSIK

MAGNETISCHE UND ELEKTRISCHE SPEKTREN IN HOCHFREQUENZ

Von W. ARKADJEV (ARKADIEW),

korrespondierendem Mitglied der Akademie

Die Abhängigkeit der magnetischen Koeffizienten der Metalle von der Periode des magnetischen Wechselfeldes bedingt insbesondere den Verlauf der elektromagnetischen Vorgänge in ferromagnetischen Metallen. In schwachen Feldern berechnet man diese Vorgänge mittels zweier Arten (1) magnetischer Permeabilität, mit der elastischen, oder konservativen, Permeabilität μ und mit der zähen, oder konsumptiven, Permeabilität ρ'. Die bei der stark entwikelten Hautwirkung aus dem Versuch unmittelbar berechneten Permeabilitäten sind zweierlei Art:

$$\mu_k = \sqrt{\mu^2 + \rho'^2} + \rho' \text{ und } \mu_n = \sqrt{\mu^2 + \rho'^2} - \rho'.$$

Die auf der Abbildung (S. 205) gegebene Kurve μ_k wurde 1912 (2) aus dem Wechselstromwiderstand von Eisendrähten berechnet und die Kurve μ_n wurde 1926 (3) im Wesentlichen aus dem Selbstinduktionskoeffizient von Eisendrähten ermittelt (4). Die beiden Permeabilitäten fallen in diesem Wellenbereich nach den kurzen Wellen hin schnell ab, und nehmen bei $\lambda = 1$ cm den Wert 1 an. Andere Forscher bestätigen diesen Befund. Auf derselben Figur sind die Ergebnisse von Hoag und Jones (5) und diejenigen von Sänger (6) aufgetragen.

Auf dem Gebiete 1 cm $< \lambda <$ 1 m ist die Frage im allgemeinen geklärt. Im Bereiche der Radiofrequenzen waren die anfänglichen Ergebnisse sehr widersprechend und die Messungen mit vielen Schwierigkeiten verbunden. Hier arbeiteten 10 Forscher in der UdSSR und 19 Forscher im Auslande. Man kann nun feststellen, dass μ auf diesem Gebiete nach den kürzeren Wellenhin sehr langsam abfällt und desto schneller, je grösser die magnetische Feldstärke ist. Zu den Arbeiten, in denen die Frage endgültig geklärt ist, gehören die Untersuchungen von Malov (7), Volkova (8) und besonders von Kreielsheimer (9).

Zur Erklärung des schnellen Abfallens der Magnetisierbarkeit nach den kürzeren Wellen hin, hatte ich in 1913 die Hypothese einer Resonanz der Elementarmagnete aufgestellt (1), die späterhin von Gans (10) angenommen und verwertet wurde.

Im Jahre 1918 habe ich den Gedanken (11) von einer möglichen Bremsung der Ummagnetisierung der einzelnen Mikrokristalle des Eisens durch die dabei entctehenden Wirbelströme ausgesprochen. Nach Weiss (12) erklärt man die Magnetisierung eines polykristallinischen Metalls durch die schnelle Umkippung der spontanen Magnetisierung in jedem Kristallit („Inversion in magnetischen Elementarbezirken"). Nach den Angaben von Četverikova (13) ist die Struktur der Eisendrähte sehr fein: in den von ihr angeführten Mikrophotographien sind die einzelnen Fädchen schmäler als 10^{-4} cm. Aus den Messungen von Wwedensky (14) folgt, dass ein 0.1 mm dicker Eisendraht sich im Laufe einiger Millionstel der Sekunde entmagnetisiert. Ein Kristallit von 1 Mikron oder weniger Dicke, in welchen die Induktion auch „in steiler Front" eindringen kann, braucht dafür $\left(\frac{0.1}{0.001}\right)^2$-mal weniger Zeit (15), d. h. ungefähr 10^{-10} sec.; ein Kristallit, der von an-

deren Kristalliten umgeben ist, wird vielleicht etwas mehr Zeit brauchen. Bei den Perioden dieser Dauer verliert nämlich das Eisen seine Magnetisierbarkeit (s. Abbildung).

Man könnte noch eine andere Hypothese über die Ummagnetisierung von magnetischen Elementarbezirken in Mikrokristallen des Eisens vorschlagen, in welcher die Ummagnetisierung nach Sixtus und Tonks ([16]) sich mit einer bestimmten endlichen Geschwindigkeit fortpflanzt. Sie ist der Plattendicke umgekehrt proportional und bei einer Dicke von 0.1 mm ungefähr 10^4 cm gleich. Für die Dicke von 1 μ wird diese Geschwindigkeit ungefähr $10^4 \cdot \frac{0.1}{0.001} = 10^6$ cm/sec. betragen. Die Fortpflanzungszeit der Magnetisierung kann in Einzelbezirken, falls sie 1 μ lang sind, von der Grössenordnung von 10^{-10} sec. sein. Diese Zeit der Ummagnetisierung fällt wieder mit den Perioden, bei welchen die Magnetisierbarkeit verschwindet, zusammen.

Die letztere Hypothese kann man auf polykristallinische Dielektrika verbreiten, da sie ebenso wie Eisen den Barkhausen-Effekt eufweisen ([17]). Das führt uns zu einer neuen Theorie der elektrischen und magnetischen Absorption und dispersion, die den früheren allgemeinen Theorien ([18]) der elektrischen und magnetischen passiven Spektroskopie ähnlich ist.

Eingegangen
d. 1. III. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] W. Arkadiew, Phys. ZS., **14**, 928. 1913; ЖРФО, **45**, 312, 1913. [2] Ann. d. Phys., **58**, 105, 1919. — ЖРФО, **44**, 165, 1912. [3] Ann. d. Phys., **81**, 649, 1926. — ЖРФО., **58**, 159, 1926. [4] Ann. d. Phys., **45**, 133, 1914. [5] J. B. Hoag and H. Jones, Phys. Rev., **42**, 571, 1932. [6] G. Potapenko u. R. Sänger, Naturwiss., **21**, 818, 1933. [7] Н. Малов, Журн. прикл. физ., **6**, 26, 1929. — ZS. f. Phys., **71**, 30, 1931; 74, 431, 1932. [8] K. Volkova, ZS. f. Phys., **74**, 388, 1932. [9] K. Kreielsheimer, Ann. d. Phys., **17**, 293, Fig. 14 u. 15, 1933. [10] R. Gans, Ann. d. Phys., **66**, 429, 1921. [11] Б. Введенский и Г. Ландсберг. Совр. уч. о магнетизме, 171, Госиздат, 1929. [12] P. Weiss, Journ. de Phys. (4), **6**, 661, 1907. [13] М. М. Четверикова, Вестн электр., № 11–12, стр. 150, 1930. [14] B. Wwedensky, Ann. d. Phys., 64, 609, 1921. — ЖРФО, **55**, I, 1923. [15] W. Wolman u. H. Kaden, ZS. f. techn. Phys., **13**, 330, 1932. [16] K. J. Sixtus and L. Tonks, Phys. Rev., **42**, 419, 1932. [17] M. Kluge u. H. Schönfeld, Naturwiss., **21**. 194, 1933. [18] W. Arkadiew, ZS. f. Phys., **27**, 37, 1924; **72**, 116, 1931.

ФИЗИКА

В. ФРЕДЕРИКС, Г. МИХАЙЛОВ и Д. БЕНЕШЕВИЧ

ОБ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ АНИЗОТРОПНОЙ ЖИДКОСТИ

(*Представлено академиком А. Ф. Иоффе 10 III 1935*)

О расположении дипольного момента по отношению к длине молекулы анизотропной жидкости (paraazoxyanisol) существуют две точки зрения. Первая [Kast, Ornstein ([1])] утверждает, что дипольный момент лежит параллельно длине молекулы, вторая [Zocher, Bernal ([4])], — что он перпендикулярен длине молекулы.

То или иное расположение момента относительно длины молекулы должно, казалось бы, сказаться на электропроводности жидкости. В случае $\mu \parallel l$ (μ — момент, l — длина) ориентация молекул вероятнее всего

давала бы увеличение электропроводности σ, в случае $\mu \perp l$ ориентация приводила бы к уменьшению σ, ибо вязкость жидкости в направлении длины молекулы меньше, чем в направлении перпендикулярном. Факт влияния ориентации на проводимость доказан экспериментами Каста [2] в магнитном поле.

Исследуемая жидкость (p-azoxyanisol) помещалась в специальный круглый и плоский латунный сосуд, служивший одновременно и электродом. Второй электрод представлял собой круглую латунную пластину, диаметром 70 мм, опущенную в жидкость и укрепленную посредством изолирующего ее плавленого кварца на крышке сосуда. Все части, приходившие в соприкосновение с жидкостью, были позолочены. Сосуд с жидкостью, в медном кожухе, был погружен в масляную баню, температура которой поддерживалась с точностью $\pm 0.02°$ C, с помощью анилинового терморегулятора.

Измерение проводимости делалось измерением напряжения, приложенного к жидкости, и силы идущего через нее тока I.

Вследствие поляризации электродов, измерение напряжения распадалось на две части: измерение напряжения на электродах V и напряжения поляризации P. Проводимость определялась из графика $I = f(V - P)$, как $\frac{\Delta I}{\Delta (V-P)} = \operatorname{tg} \alpha$. Зависимость I от $(V - P)$ снималась как в сторону роста приложенного напряжения, так и в сторону уменьшения. Обратный ход в пределах погрешности, воспроизводя характер первой кривой, все же несколько сдвигал ее в сторону меньших токов (на 10—20%). Эту небольшую разницу можно приписать действию временной очистки электрическим током, не влияющей на общий характер кривой. Общий ход снятых кривых показывает, что проводимость зависит от поля, уменьшаясь при возрастании при малых полях и не зависит от поля при больших (закон Ома). Ошибка определения проводимости из данного хода кривой не превышала 2%.

В нижеследующих таблицах представлено по одному примеру из ряда измерений.

В табл. 1 и 2 представлен ход удельной проводимости анизотропной и изотропной фаз с полем при расстоянии между электродами в 2 мм, причем вещество было только один раз очищено кристаллизацией из бензольного раствора.

Табл. 3 и 4 показывают ход проводимости в анизотропной и изотропной фазе при расстоянии между электродами в 0.7 мм, причем вещество было дважды очищено кристаллизацией.

Так как в обеих фазах ход проводимости с полем одинаков, то возникло предположение, не даст ли аналогичный ход проводимости дипольная жидкость, момент молекулы которой не лежит перпендикулярно к длине молекулы. Поэтому аналогичные измерения были произведены над хлорбензолом. Результаты их представлены в табл. 5.

Из описанных наблюдений вытекает, что анизотропия жидкости не сказывается непосредственно на ходе кривой проводимости и из этого хода нельзя сделать вывод о расположении μ к l молекулы. Наблюдаемое уменьшение σ с полем мы склонны связать с явлением механического движения дипольных жидкостей [3] при прохождении тока. С этой целью нами были проведены наблюдения движения p-azoxyanisol'a в электрическом поле под микроскопом в обеих фазах. При 100—200 $\frac{V}{см}$ движение было видно совершенно отчетливо.

Таблица 1 — Tabelle 1

t = 130.2° C (фаза анизотропная)

$(V-P)\frac{V}{cm}$	$\sigma\Omega^{-1}\,cm^{-1}\cdot10^{-9}$
2	1.07
3	1.02
4	0.95
5	0.91
6	0.86
8	0.79
10	0.74
15	0.72
20	0.70
30	0.70
50	0.70
100	0.70
200	0.70
500	0.70
1000	0.70

Таблица 2 — Tabelle 2

t = 138.8° C (фаза изотропная)

$(V-P)\frac{V}{cm}$	$\sigma\Omega^{-1}\,cm^{-1}\cdot10^{-9}$
3	2.11
4	1.77
5	1.57
6	1.43
8	1.30
10	1.28
15	1.25
20	1.25
30	1.25

Таблица 3 — Tabelle 3

t = 124.5° C (фаза анизотропная)

$(V-P)\frac{V}{cm}$	$\sigma\Omega^{-1}\,cm^{-1}\cdot10^{-9}$
5	4.45
8	3.82
10	3.55
12	3.2
14	3.10
16	2.91
20	2.55
25	2·28
35	2.09
50	2.09

Таблица 4 — Tabelle 4

t = 138.5° C (фаза изотропная)

$(V-P)\frac{V}{cm}$	$\sigma\Omega^{-1}\,cm^{-1}\cdot10^{-9}$
8	7.85
10	6 28
12	5.55
14	5.10
16	4.82
20	4.19
25	3. 1
35	3.82
50	3.82

Таблица 5 — Tabelle 5

t = 18° C. Хлорбензол

$(V-P)\frac{V}{cm}$	$\sigma\Omega^{-1}\,cm^{-1}\cdot10^{-13}$
45	13.7
35	13.8
30	13.9
25	14.0
20	14.2
15	14.6
12	14.9
10	15.2
8	15.6
6	16.1
10	15.0
15	14.3
20	13.9
25	13.7
30	13.7
40	13.7

Движение хлорбензола наблюдал Гофман. Он пришел к заключению что механическое движение в поле свойственно всем дипольным жидкостям и связано с „сольватацией“ ионов, т. е. с увеличением их радиуса за счет прилипания к ионам дипольных молекул. В нашем случае надо представить себе увеличение размера сольватационной оболочки ионов при увеличении электрического поля.

Наглядно, но исключительно качественно, можно показать вероятность такого предположения на известной формуле $\sigma = \frac{ne^2}{\sigma\pi r\eta}$, где n — число ионов в 1 см^3, e — заряд иона, η — вязкость жидкости и r — радиус иона, выведенной в предположении, что ион шарообразен и несравненно больше молекул окружающей среды. Так как мало вероятно сколько-нибудь заметное изменение η в малых полях, так же как и n, то остается наиболее вероятным изменение r. Косвенное подтверждение такому предположе-

нию можно найти в опытах Репьевой, которая у веществ смектической фазы наблюдала рост ориентированных областей молекул, по мере увеличения электрического поля. Возрастая в своих размерах сольватированный ион захватывает с собой жидкость и приводит ее в механическое движение, которое мы вполне отчетливо видим при $100\frac{V}{см}$.

Рост размеров сольватированных ионов в электрическом поле постепенно замедляется вследствие увеличения их скорости и прекращается там, где начинает выполняться закон Ома.

Таким образом непосредственная ориентация молекул в электрическом поле, вероятно, весьма мало влияет на ход σ с полем. Последний характерен для ряда дипольных жидкостей.

Вторая часть работы (исследование σ в переменных полях) в настоящее время подготовлена к печати.

Ленинградский физико-технический институт.

Поступило
28 II 1935.

PHYSIK

ÜBER DIE LEITFÄHIGKEIT EINER ANISOTROPEN FLÜSSIGKEIT

Von W. FRÉEDERICKSZ, G. MICHAJLOV und D. BENESZEWICZ

(*Vorgelegt von A. Joffe, Mitglied der Akademie, d. 10. III. 1935*)

Inbezug auf die gegenseitige Lage des Dipolmomentes μ und der Länge l eines Moleküls der anisotropen Flüssigkeit (Parazoxyanisol) gibt es 2 Anschauungen, nämlich:

1) μ ist $\parallel$ zu l [Kast, Ornstein (1)] und
2) μ ist $\perp$ zu l [Zocher, Bernal (4)].

Es schien, dass die Leitfähigkeit σ der Flüssigkeit davon abhängen müsste, wie die Lage des μ sich zu l verhält. Wäre $\mu \perp l$, so sollte mit Wachsen der Feldstärke σ sinken und steigen, wenn $\mu \parallel l$ steht, da die Zähigkeit in der Richtung $\parallel$ zu l geringer ist, als in der Richtung, senkrecht zu l. Die Tatsache, dass die Orientation der Moleküle auf σ eine Wirkung ausübt, wird durch Kast'sche (2) Versuche im Magnetfelde bestätigt.

In der vorliegenden Arbeit wird die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Feldstärke für beide Phasen des Paraazoxyanisols und für Chlorbenzol untersucht.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wurde in ein vergoldetes Gefäss gebracht, das gleichzeitig als Elektrode diente. Die zweite Elektrode, ebenso vergoldet, war am Deckel des Gefässes befestigt und in die Flüssigkeit eingetaucht. Ein Ölbad, mit Anilinthermoregulator versehen, hielt die Temperatur konstant.

Da der elektrische Strom eine Polarisation der Elektroden hervorrief, so ergab sich der Wert für die Leitfähigkeit σ bei der Feldspannung V, der Polarisationsspannung P und der Stromstärke I, der Formel

$$\sigma = \frac{\Delta I}{\Delta (V - P)}$$

gemäss.

Die Spannungen V und P wurden mit Hilfe eines Elektrometers und die Stromstärke mit Hilfe eines präzisen Amperemeters gemessen. Das Verhältnis $\frac{\Delta I}{\Delta (V-P)}$ wurde aus der Kurve $I=f(V-P)$ graphisch berechnet. In Tabellen 1 und 2 (S. 210) ist die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Feldstärke für nur einmal durch Kristallisation gereinigtes p-Anisol dargestellt, wobei der Elektrodenabstand 2 mm betrug. Tabellen 3 und 4 zeigen dasselbe für zweimal gereinigtes p-Anisol und bei 0.7 mm grossem Elektrodenabstande. Das Wesen dieser Abhängigkeit bleibt unverändert, ob wir von höheren Feldern ausgehend zu niedrigeren messen oder umgekehrt.

Da die Kurven für beide Phasen von gleicher Beschaffenheit sind, so wurde noch ein analoges Experiment mit einer Flüssigkeit, deren molekulares Dipolmoment sich nicht normal zur Länge des Moleküls verhält (Chlorbenzol), vorgenommen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

Aus den beschriebenen Experimenten geht hervor, dass die Anisotropie der Flüssigkeit keinen unmittelbaren Einfluss auf die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Feldstärke ausübt und dass von dieser Abhängigkeit keine Folgerungen über die Lage des Dipolmomentes bezüglich der Länge des Moleküls gezogen werden können.

Das Sinken der Leitfähigkeit mit wachsendem Felde scheint uns mit der mechanischen Bewegung der Flüssigkeiten beim Stromdurchgange in Zusammenhang zu stehen.

Wir haben durch das Mikroskop die Bewegung des p-Anisols in beiden Phasen beobachtet. Sie ist bei 100—200 $\frac{V}{cm}$ gut zu sehen.

Die Bewegung des Chlorbenzols hat Hofmann [3] beobachtet. Er ist zum Schlusse gekommen, dass diese Bewegung allen dipolen Flüssigkeiten eigen ist und im Zusammenhange mit der „Solvatation“ der Ionen, d. h. mit der einem Anwachsen ihrer Radien wegen Anhaften dipoler Moleküle der Flüssigkeit steht.

In unserem Falle kann man sich ein Anwachsen der Ionenradien bei wachsender Feldstärke vorstellen.

Bei höheren Feldern $\left(\sim 30 \frac{V}{cm}\right)$ hört das Grösserwerden der Ionen infolge ihrer wachsender Geschwindigkeit auf und das Ohm'sche Gesetz kommt zur Geltung.

Somit ergibt sich, dass die Orientation der Moleküle unmittelbar durch das elektrische Feld keinen merklichen Einfluss auf die Leitfähigkeit ausübt. Das Sinken der Leitfähigkeit bei niedrigen Feldern ist einer Reihe dipoler Flüssigkeiten eigen.

Physikalisch-technisches Institut.
Leningrad.

Eingegangen
d. 28. II. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] Ornstein u. Kast, Trans. Far. Soc., v. XXIX, p 9, 1933. [2] Kast, Ann. d. Phys., Bd. 73, S. 145, 1924. [3] Hofmann, ZS. f. Phys., Bd. 92, 1934. [4] Trans. Far. Soc., p. 1060, 1933.

ГЕОФИЗИКА

В. Г. ФЕСЕНКОВ

член-корреспондент Академии Наук СССР

СВЕТИМОСТЬ НОЧНОГО НЕБА В КИТАБЕ, ТАШКЕНТЕ И КУЧИНЕ

При исследовании пригодности места для астрономических наблюдений обычно обращают внимание на прозрачность атмосферы, спокойствие изображений и т. п., но не измеряют светимость ночного неба. Между тем светимость неба имеет капитальное значение при работе со светосильными камерами, так как от нее зависит вуалирование пластинки, делающее бесцельными длительные выдержки. В средней полосе СССР по этой причине невозможно получить фотографии неба, сходные по богатству деталей с теми, которые, несмотря на близость северного магнитного полюса, получаются в США. Приводимые ниже результаты были получены мною в связи с фотометрическими наблюдениями Млечного пути, но имеют и некоторый самостоятельный интерес. Наблюдения над светимостью ночного неба производились при помощи трубочного фотометра фотографическим путем. Поперечники отверстий трубок, расположенных в один ряд, равны: 12.7; 10.74; 8.12; 12.84; 5.18; 3.20; 2.16 и 1.40 мм при общей длине трубок в 27.7 мм. Таким образом наибольшая светосила доходила почти до $^1/_2$. Тем не менее, несмотря на применение пластинок Ильфорд Монарх H&D 525 (не ортохроматических) с экспозицией почти во всех случаях в один час среднего времени, только первые четыре трубки наибольшего отверстия давали отпечатки с достаточными для точных измерений почернениями. Трубочный фотометр всегда экспонировался на полюс мира. По истечении каждой экспозиции пластинка смещалась по отношению к фотометру на 2—3 мм, так что одна и та же пластинка размером 9×12 см могла служить не менее чем для 20 отдельных экспозиций. По возвращении в Кучино пластинки, полученные в Китабе и в Ташкенте, были прокалибрированы при помощи сенситометрического куба Кучинской астрофизической обсерватории и нормального клина Цейсса, постоянная которого составляет для фотографических лучей 0.0275 на 1 мм. Именно, на свободное место каждой пластинки впечатывался с экспозицией также в один час упомянутый клин, освещенный кубом, поставленным на расстоянии в один метр. Сенситометрический куб со своей стороны был сравнен со свечей Гефнера равным образом фотографическим путем при помощи того же клина Цейсса и оказался равным 0.00542 Н из ряда измерений. Далее было найдено, что для перехода от нуль-пункта клина при освещении кубом к непокрытому месту пластинки при освещении свечей Гефнера нужно пользоваться редукционным коэффициентом равным 0.00309. Наконец, вычисляя телесный угол, вырезываемый каждой трубкой фотометра на небесном своде, можно определяемые освещенности, выраженные в метросвечах Гефнера, редуцировать на один стерадиан небесного свода около полюса. Всего было сделано при вполне ясном небе без луны 78 экспозиций: 60 в Китабе, Международная широтная станция, октябрь ($\lambda = 4^h\,28^m$; $\varphi = 39°8'$; $h = 658$ м над уровнем моря), 4 в Ташкенте, Астрономическая обсерватория, ноябрь ($\lambda = 4^h\,37^m$; $\varphi = 41°20'$; $h = 479$ м) и 14 в Кучине, Астрофизическая обсерватория, декабрь ($\lambda = 2^h\,32^m$; $\varphi = +55°46'$; $h = 130$ м).

Все полученные отпечатки измерены на микрофотометре Гартмана. В случае расхождения результатов по отдельным трубкам, превышающих несколько процентов, измерения повторялись для выяснения причины невязки. В нижеследующей таблице сопоставлены значения освещенностей, производимых одним стерадианом небесного свода около полюса в тысячных долях метросвечей Гефнера для различных моментов местного среднего времени. Каждое значение образовано в среднем по четырем отпечаткам трубочного фотометра, полученным с различными трубками, одновременно экспонируемыми на полюс.

Пластинка № 1 Китаб			Пластинка № 2 Китаб			Пластинка № 3 Китаб			Пластинка № 4 Китаб			Пластинка № 5 Кучино		
1934			1934			1934			1934			1934		
6 X	19^h32^m	2.88	10 X	19^h12^m	5.50	16 X	2^h09^m	1.75	29 X	20^h33^m	4.68	30 XI	19^h21^m	7.52
	21 32	3.32		20 12	5.90		3 09	2.30	31 X	18 25	4.60		20 21	6.08
	22 32	3.35		21 12	5.70		3 37	2.50		19 25	5.15	6 XII	17 30	6.28
	23 32	3.40	11 X	19 28	4.55		4 07	2.70		20 25	4.58		18 30	8.05
8 X	19 48	2.85		20 28	5 40		4 37	(2.95)		21 25	4.98		19 30	8.80
	20 48	2.75		21 28	5.40	17 X	1 56	2.03	1 XI	19 41	3.60		20 30	9.95
	21 48	3.18		22 28	6.00		2 56	2.10		20 41	3.92		21 30	9.92
	22 48	3.32	12 X	19 29	3.65		3 23	2.36		21 41	4.40		22 30	9.85
	23 48	3.25		20 29	4.42		3 53	2.47	2 XI	18 27	3.62		23 30	9.90
9 X	19 36	2.72		21 29	5.42		4 23	(2.83)		19 27	3.55	12 XII	22 50	5.00
	20 36	3.52	15 X	2 58	2 60	19 X	2 35	2.93		20 27	3.70		23 50	7.08
	21 36	4.00		3 56	2.70		3 35	2.73		21 27	3.68	13 XII	0 50	5.55
	22 36	4.72		4 26	(3.62)		4 05	2.47		22 27	4.10		1 50	6.08
	23 36	4.28					4 35	(3 45)		Ташкент			2 50	4.02
10 X	0 36	4.30							9 XI	21 00	3.95			
	1 36	4.20								—	—			
	2 36	4 12							10 XI	21 32	4.20			
	3 36	4.12								22 32	4.38			

В случае экспозиций, отличных от одного часа, производились редукции на экспозицию в один час, причем предполагалось, что показатель Шварцшильда равен 0.8. Числа, поставленные в скобки, возможно испорчены началом утренних сумерек. Освещенности неба 12—13 декабря в действительности должны были получиться несколько бо́льшими, так как пластинка № 5 была проявлена вскоре после последних экспозиций, когда аккумулятивный фотографический эффект еще не мог проявиться в полной мере.

Приведенная выше табличка позволяет сделать следующие заключения:

1. Освещенность неба в Кучине в 2—$2^1/_2$ раза больше, чем в Китабе—Ташкенте. Можно предположить, что вообще светимость неба увеличивается с широтой.

2. На той же широте (Ташкент и Китаб), несмотря на различие местных условий, светимость неба в общем одинакова. (В дополнение к этому укажем, что мои глазомерные наблюдения над противосиянием и темными туманностями вне Млечного пути в Китабе и Аман-Кутане на высоте 1350 м показывают, что светимость неба весьма мало зависит от высоты над уровнем моря.)

3. Светимость неба имеет суточный ход; именно, после наступления ночи она возрастает, затем держится почти постоянной. Некоторое вов-

растание светимости неба в предутренние часы в Китабе могут быть объяснены влиянием зодиакального света, очень яркого в октябре под южными широтами.

4. Светимость неба значительно изменяется изо дня в день, напр. для Китаба от 2 до 5—6 миллиметросвечей Гефнера от одного стерадиана в фотографических лучах.

Значения светимости неба, приведенные выше, зависят от суммарной яркости звезд в данной области неба (звездная составляющая), от рассеяния света в пределах нашей солнечной системы, возможно зодиакального света (планетная составляющая) и чисто атмосферных причин. Для суждения о последних необходимо выделить две первые составляющие. Звездная составляющая получается легко на основании статистических подсчетов звезд для данной области неба с соответствующим переводом в метросвечи Гефнера. Для получения второй составляющей, имеющей существенное значение, необходимо одновременно с экспозициями полюса вести фотометрические наблюдения над светлыми и темными деталями в Млечном пути на разных зенитных расстояниях по возможности вплоть до горизонта, каждый раз привязывая по обные определения к полюсу. Из подобных наблюдений получается коэффициент прозрачности атмосферы и выделяются в сумме обе космические составляющие.

Астрофизическая обсерватория
Московского государственного университета.
Кучино.

Поступило
27 II 1935.

PHYSIQUE DU GLOBE

SUR LA LUMINOSITÉ DU CIEL À KITAB, TACHKENT ET KOUTCHINO

Par V. G. FESENKOV (FESSENKOFF),
membre correspondant de l'Académie

RÉSUMÉ

Pour l'étude de la luminosité du ciel nocturne j'ai employé un photomètre tubulaire construit spécialement à cet effet. L'instrument était dirigé vers le pôle céleste et 78 expositions étaient prises, dont 60 à Kitab (Station Internationale de la Latitude), 4 à Tachkent (Observatoire Astronomique) et 14 à Koutchino près de Moscou (Observatoire d'Astronomie physique). Les plaques (Ilford Monarch H&D 525) sont ensuite graduées avec la même pose (1^h) en employant comme étalon la lampe de Hefner, placée à 1 mètre de distance. La table ci-dessus (p. 214) donne l'éclairement pour la partie photographique du spectre qui peut être produit par un stéradian du ciel nocturne au voisinage du pôle par temps clair et sans lune exprimé en millièmes d'un Hefner placé à 1 mètre. On y indique les moments du commencement de chaque pose en temps moyen local.

On peut en tirer les conclusions suivantes:

1. La luminosité du ciel à Koutchino est 2—$2^1/_2$ fois plus grande qu'elle n'est à Kitab et Tachkent. On peut supposer qu'elle augmente avec la latitude.

2. Sous la même latitude (Kitab et Tachkent) la luminosité du ciel est sensiblement la même.

3. La luminosité du ciel parait présenter une variation diurne. Au commencement de la nuit elle part d'un minimum, puis augmente à mesure

que la nuit avance, pour rester ensuite presque constante. L'accroissement, d'ailleurs insignifiant, de la lumière nocturne vers les heures matinales de la nuit noté particulièrement à Kitab en octobre peut être probablement expliqué par l'influence de la lumière zodiacale.

4. La luminosité du ciel varie considérablement d'une nuit à l'autre; pour Kitab, par exemple, de 2 à 5—6 millièmes de Hefner à 1 mètre par stéradian.

Observatoire astrophysique
de l'Université de Moscou.
Koutchino.

Manuscrit reçu
le 27. II. 1935.

ГЕОФИЗИКА

Н. Н. КАЛИТИН

ОБ ИНТЕНСИВНОСТИ РАДИАЦИИ НЕБА ДЛЯ $\lambda = 3292$ Å; 3595 Å И 3944 Å

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 2 IV 1935*)

С точки зрения изучения земной атмосферы как мутной среды представляет большой интерес исследование интенсивности радиации небесного свода для безоблачного неба на различных расстояниях от солнца и для различных длин волн.

Величина радиации небесного свода обусловлена релеевским рассеиванием, на которое накладывается эффект Ми, а этот эффект для атмосферы, как это показал Г. Покровский ([1]), сильно выражен. Он изучал эффект Ми в двух участках спектра, применяя для этого оптический пирометр Лешателье (Le Chatelier) и два фильтра: красный, с максимумом пропускания 6660 Å, и синий, с максимумом 4550 Å.

Изучение этого же эффекта в ультрафиолетовых лучах должно представить особенный интерес. Соответствующее исследование было мною проведено в Крыму в Карадаге на Актинометрической станции Института актинометрии и атмосферной оптики.

Помощью спектрографа Хильгера с кварцевой оптикой с одной и той же экспозицией снимались спектры на различных расстояниях от солнца и на высотах над горизонтом, равных высоте солнца в момент наблюдения. Кассета спектрографа была переделана таким образом, что на одной пластинке можно было получать до 18 спектров.

Для работы употреблялись диапозитивные фотографические пластинки „фотохимтреста". Проявление производилось проявителем „Rodinal".

Обработка пластинок выполнялась методом фотографической спектрофотометрии. Так как для такой обработки надо знать закон почернения пластинки, то поступали следующим образом: на одной половине пластинки фотографировались спектры неба (9 снимков), а на другой половине — спектры зенита для составления характеристической кривой (6 снимков). Так как вся работа происходила при безоблачном небе и в моменты близкие к полудню, когда яркость неба со временем не меняется, то получение шкалы увеличением экспозиций можно считать вполне приемлемым.

Благодаря тому, что и шкала и изучаемые спектры находились на одной пластинке, сохранялась и одинаковая чувствительность пластинки

и однородность условий проявления, что является непременным условием для фотометрического фотографирования.

Изучение интенсивности радиации происходило в трех участках спектра, в которых спектр не заполнен большим числом линий это ($\delta = 3292$ Å); ($\eta = 3595$ Å); ($i = 3944$ Å).

Обработка спектрограмм производилась на регистрирующем микрофотометре Молла, причем интенсивность почернения (плотность) фотографического слоя изучаемого участка измерялась отсчетом „зайчика" гальванометра на шкале регистрирующей части установки.

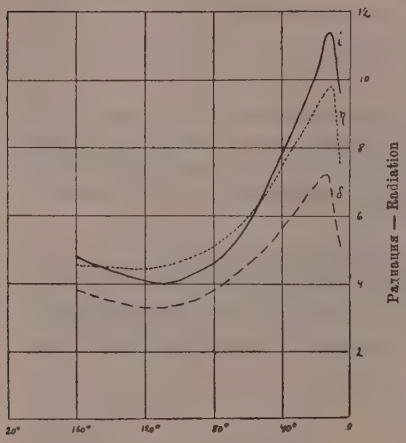
Характеристическая кривая для каждого изучаемого участка, для каждой пластинки, составлялась отдельно, и обработка каждой пластинки происходила по своей кривой. Так как экспозиция при работе была заранее подобрана такой, чтобы плотности негатива помещались на прямолинейном участке характеристической кривой, то обработка негативов имеет нужную точность.

Результаты обработки спектрограмм приведены в таблице. При составлении характеристических кривых „плотность" спектра, расположенного наиболее близко к солнцу, принималась за единицу; таким образом интенсивности радиации в таблице выражены в относительных единицах и для каждой пластинки в своей.

Радиация неба на различных расстояниях от солнца
La radiation du ciel à différentes distances du soleil

Расстояние от центра солнца Distance du centre du soleil		6°	12°	22°	37°	52°	73°	98°	119°	139°
Plaque № 41 3. XI. 1933	δ	3.70	4.70	4.88	3.90	3.53	3.21	3.01	2.90	2.96
	η	5.01	6.49	5.78	5.02	4.34	3.79	3.40	3.24	3.26
	i	6.14	8.09	6.81	5.85	4.86	3.64	3.31	3.19	3.32
Расстояние от центра солнца Distance du centre du soleil		6	12	22	33	48	72	102	139	171
Plaque № 47 4. XI. 1933	δ	3.97	4.53	4.34	3.99	3.47	3.03	2.92	3.13	3.16
	η	6.12	6.74	6.31	5.65	4.80	4.02	3.57	3.72	3.86
	i	7.28	7.96	6.95	6.00	4.69	3.56	3.32	3.78	4.12
Расстояние от центра солнца Distance du centre du soleil		4	11	20	35	59	84	108	138	163
Plaque № 48 4. XI. 1933	δ	3.40	5.01	4.60	4.25	3.44	2.97	2.83	2.88	2.85
	η	4.81	7.05	6.28	5.51	4.40	3.72	3.37	3.26	3.26
	i	5.68	7.31	6.50	5.41	4.01	3.22	2.97	3.16	3.42
Расстояние от центра солнца Distance du centre du soleil		5	12	18	29	47	70	96	126	161
Plaque № 49 4. XI. 1933	δ	5.12	7.19	7.05	6.28	5.15	4.17	3.47	3.36	3.87
	η	7.45	9.80	9.29	8.34	6.76	5.47	4.70	4.47	4.57
	i	9.48	11.43	10.88	9.00	6.81	5.10	4.17	4.20	4.74

Анализ чисел таблицы позволяет сделать следующие выводы. По мере удаления от солнца радиация небесного свода уменьшается, но это уменьшение нарушается резким увеличением радиации около 12° расстояния от солнца и плавным увеличением начиная с расстояния 110—120° и далее. Правильнее будет пожалуй говорить не об увеличении радиации около 12°, а об уменьшении от 10—12° по направлению к солнцу; факт очень интересный. К сожалению радиация неба около солнца почти совсем не изучалась, и можно было только делать более или менее правдоподобные заключения на основании полученного материала. В 1912 г. Диркс (2) занимался помощью фотометра Вебера измерениями яркости неба на расстояниях от солнца от 0° 18′ до 7° 30′. Он нашел, в общем, убывание яркости по мере удаления от края солнца, но иногда это плавное уменьшение яркости нарушается, причем яркость может меняться на небольшом расстоянии до 50%. Так как усиление яркости наблюдалось симметрично, то Диркс высказывает предположение, что эти аномалии в падении яркости обусловлены кругами около солнца с диаметром 1.5°, 4° и 12°.



Дорно (3) указывает на то, что опытный наблюдатель почти всегда может заметить венец около солнца с радиусом от 2 до 5°.

Когда наблюдается венец вокруг светила, то можно заметить, что небо внутри венца темнее, чем в наружной части. Таким образом, если производить измерения яркости неба, начиная от края диска солнца на некотором расстоянии, и все дальше и дальше, то мы должны внутри площади венца получать небольшие величины радиации, а на крае венца увеличение. Тот ход изменения радиации по мере удаления от солнца, который виден из чисел таблицы, повидимому этим и объясняется. Но так как спектры мною снимались на значительных расстояниях друг от друга (первый снимок делался на расстоянии 4—6°, второй на расстоянии 12° и т. д.), то проследить детально изменение радиации неба нельзя. В будущем необходимо снимки производить на меньших расстояниях. При фотографировании спектров были приняты все меры к тому, чтобы солнечные лучи, особенно при близких расстояниях от солнца, не попадали на щель спектрографа, так что полученным результатам можно верить.

Измерение радиации неба около солнца термоэлектрическим методом (4), а также и фотоэлектрическим, показало, что на расстоянии около 5° от солнца почти всегда можно заметить уменьшение интенсивности радиации неба.

Что касается радиации неба на бо́льших расстояниях от солнца то, как указано выше, на расстоянии от солнца 110—120° наблюдается небольшое увеличение радиации, что совпадает с наблюдением распределения ультрафиолетовой радиации по небу, недавно опубликованными Еккелем (5), полученными помощью кадмиевого фотоэлемента. Для высоты солнца

30°, т. е. той высоты, при которой производились мои измерения, минимум радиации у Еккеля получается около 100°. Но надо указать на то, что измерения Еккеля производились на высоте 1500 м над уровнем моря, таким образом у него доминирующее значение могло принадлежать релеевскому рассеиванию, тогда как мои измерения относятся к уровню моря, где эффект Ми должен бы сказываться более значительно.

На прилагаемом рисунке видно распределение радиации для пластинки № 49.

Повидимому на радиацию небесного свода оказывает значительное влияние albedo земной поверхности. Так на всех моих снимках увеличение радиации небесного свода начинается с того момента, когда азимут исследуемой точки перемещается с водной поверхности на сушу.

Таким образом, когда желательно изучать эффект Ми в атмосфере, то необходимо озаботиться о том, чтобы подстилающая поверхность по всем направлениям от места наблюдения была по возможности однородна, главным образом, чтобы не встречались в некоторых направлениях большие обособленные массы суши, воды и снеговых полей.

Институт актинометрии
и атмосферной оптики.
Слуцк.

Поступило
2 IV 1935.

PHYSIQUE DU GLOBE

DE L'INTENSITÉ DE LA RADIATION DU CIEL POUR $\lambda = 3292$ Å; 3595 Å ET 3944 Å

Par N. N. KALITIN

(*Présenté par S. I. Wawilow, de l'Académie, le 2. IV. 1935*)

Au point de vue de l'étude de l'atmosphère du globe terrestre, comme d'un milieu trouble, l'examen de l'intensité de la radiation de la voûte céleste, en cas de ciel sans nuages pour différentes distances du soleil et pour différentes longueurs d'onde, présente un grand intérêt.

La valeur de la radiation de la voûte céleste est déterminée par la diffusion de Rayleigh, à laquelle l'effet Mie se superpose, lequel effet est nettement exprimé par rapport à l'atmosphère, comme l'a démontré G. Pokrowski, qui étudia l'effet Mie dans deux sections du spectre, en se servant du pyromètre optique Le Chatelier et de deux filtres: l'un rouge avec un maximum de transparence à 6660 Å et l'autre bleu avec un maximum à 4550 Å.

L'étude de cet effet dans les rayons ultraviolets doit présenter un intérêt tout spécial.

Avec un spectrographe de Hilger à outillage optique en quartz des spectres du ciel furent pris, avec la même exposition, pour différentes distances du soleil et pour des hauteurs au-dessus de l'horizon égales à celle du Soleil au moment de l'observation. La cassette du spectrographe était reconstruite de manière à pouvoir obtenir 18 spectres sur une plaque.

Des plaques diapositives du „Photo-Chim-Trust“ furent employées pour ce travail. Le développement se faisait avec un révélateur de la marque „Rhodinal“.

L'examen des plaques etait effectué au moyen de la méthode spectrophotométrique. Comme pour un travail de ce genre il est nécessaire

de connaître la loi du noircissement de la plaque, on procédait de la manière suivante: sur une moitié de la plaque étaient photographiés les spectres du ciel (9 photographies) et sur l'autre moitié ceux du zénith pour la courbe caractéristique (6 photographies). Comme toutes les observations étaient faites sous un ciel sans nuages, tout près de midi, quand la brillance du ciel ne change pas avec le temps, l'obtention de l'échelle au moyen de l'agrandissement de l'exposition peut être considérée comme tout à fait admissible.

Vu que l'échelle et les spectres observés se trouvaient sur la même plaque, il était possible de conserver la même sensibilité de la plaque et l'identité des conditions du développement indispensables en photographie photométrique.

L'étude de l'intensité de la radiation fut effectuée dans trois sections du spectre, où le spectre n'est pas chargé d'un trop grand nombre de lignes, à savoir: δ ($\lambda = 3292$ Å); η ($\lambda = 3595$ Å) et i ($\lambda = 3944$ Å).

L'examen des spectrogrammes était pratiqué au moyen d'un microphotomètre enregistreur Moll, l'intensité du noircissement (la densité) de la couche photographique de la section étudiée était mesurée d'après les indications du galvanomètre sur l'échelle de l'enregistreur.

La courbe caractéristique de chaque section étudiée, pour chaque plaque, était construite séparément, et l'examen de chaque plaque se faisait d'après la courbe respective. Comme l'exposition était choisie de manière que les densités du négatif se trouvent dans la partie droite de la courbe caractéristique, l'examen des négatifs présente la précision nécessaire.

Les résultats du dépouillement des spectrogrammes sont donnés dans la table (p. 217). Pour la construction des courbes caractéristiques la „densité" du spectre le plus rapproché du soleil était adoptée pour unité, de sorte que les intensités de la radiation dans la table sont exprimées en unités relatives, spécifiées pour chaque plaque.

L'analyse des nombres de la table permet de déduire les résultats suivants:

A mesure de l'éloignement du soleil la radiation de la voûte céleste diminue, mais ce décroissement est interrompu par une augmentation subite de la radiation à 12° environ de distance du soleil et par un accroissement lent et continu à partir de la distance de 110—120° et plus loin. Il semble plus correct de constater non un accroissement de la radiation près de 12° mais un décroissement à partir de 10—12° dans la direction du soleil; ce fait est excessivement intéressant. Il est à regretter que la radiation du ciel auprès du soleil n'ait presque pas été étudiée, et il ne nous est possible de faire que des conjectures plus ou moins vraisemblables, basées sur le peu de données obtenu.

En 1912 H. Diercks (2) mesurait la brillance du ciel à des distances du soleil allant de 0° 18′ à 7° 3′ au moyen d'un photomètre de Weber. Il constata, en somme, un décroissement de la brillance du soleil à mesure de l'éloignement du bord du disque solaire, mais par endroits la marche regulière et continue s'en trouve subitement interrompue; la brillance en ce cas peut changer de jusqu'à 50% sur une très petite distance. Comme l'accroissement de la brillance était toujours observé comme ayant un caractère symètrique, H. Diercks suppose que ces anomalies de décroissement de la brillance sont occasionnées par des halos autour du soleil de 1.5, 4 et 12° de diamètre.

C. Dorno (3) considère qu'un observateur experimenté peut presque toujours découvrir une couronne autour du soleil de rayon variant de 2 à 5°.

Quand une couronne est observée autour de l'astre, l'on peut voir que le ciel au dedans du cercle est plus sombre que dans la partie extérieure. Ainsi, quand on mesure la brillance du ciel à partir de la périphérie du disque solaire, à une certaine distance et en s'éloignant petit à petit, nous devrons obtenir des valeurs inférieures en dedans du cercle et un accroissement au dehors. La marche de la variation de la radiation à mesure de l'éloignement du soleil, montrée par les nombres de la table peut évidemment être expliquée de cette manière. Mais comme les spectres étaient photographiés par moi à des distances considérables l'un de l'autre (la première photographie était prise à une distance de 4—6°, la deuxième à une distance de 12°), il est impossible de suivre les variations de la radiation du ciel en détail. Il est indispensable pour l'avenir de prendre des photographies à des distances plus rapprochées. En photographiant les spectres, toutes les précautions étaient prises pour que les rayons du soleil ne tombent pas sur la fente du spectrographe, surtout à des distances rapprochées du soleil, — de sorte que les résultats obtenus sont certains.

Les mesures de la radiation du ciel au voisinage du soleil à l'aide des méthodes thermoélectrique [4] et photoélectrique ont démontré qu'à une distance de 5° à peu près du soleil on peut presque toujours observer un décroissement de la radiation du ciel.

En ce qui concerne la radiation du ciel à de plus grandes distances du soleil, comme cela a été dit plus haut, à la distance de 110—120° du soleil, un accroissement peu prononcé de la radiation est observé, ce qui coïncide avec les données des observations sur la distribution de la radiation ultraviolette publiées récemment par O. Eckel [5], obtenues au moyen du photoélement à cadmium. Pour la hauteur du soleil de 30°, c.-à-d. la hauteur de mes mesures, le minimum de radiation chez O. Eckel est égal à 100°. Il faut noter que les mesures de Eckel furent effectuées à la hauteur de 1500 m n. d. l. m., de sorte que chez lui l'influence prédominante devait revenir à la diffusion de Rayleigh, tandis que mes mesures furent faites au niveau de la mer où l'effet Mie devait avoir plus d'importance. La fig. ci-jointe (p. 218) démontre la distribution de la radiation de la plaque № 49.

L'albedo de la surface terrestre parait exercer une influence considérable sur la radiation de la voûte céleste. Ainsi, sur toutes mes photographies l'accroissement de la radiation de la voûte céleste commence à partir du moment quand l'azimuth du point étudié se trouve transféré de dessus la surface de la mer au dessus de la surface du continent.

Il est donc indispensable, quand on désire étudier l'effet Mie dans l'atmosphère, de prendre soin que la surface s'étendant au-dessous soit homogène dans toutes les directions du point d'observation, surtout, qu'il ne se rencontre pas dans certaines directions de grandes étendues separées: de terre, d'eau ou de neiges.

Institut d'Actinométrie et
d'Optique atmosphérique.
Slutsk.

Manuscrit reçu
le 2. IV. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITTÉRATURE CITÉE

[1] G. J. Pokrowski, ZS. f. Phys., Bd. 34. H. 1, 1925; Bd. 34, H. 5/7, 1925. [2] H. Diercks. Über die Helligkeit des Himmels in der Nähe der Sonne. Dissertation, Kiel 1912. [3] C. Dorno, Meteor. ZS., 1917, H. 6-7. [4] N. N. Kalitin. De la radiation de la voûte céleste autour du soleil pour les ondes longues et pour les ondes courtes. — Н. Н. Калитин. Журнал геофизики, т. III, вып. 2, 1933. [5] O. Eckel, Meteor. ZS, H. 5, 1934.

Е. А. ШИЛОВ и Г. В. КУПИНСКАЯ

О СКОРОСТИ ГИДРОЛИЗА ХЛОРА

(*Представлено академиком Н. Н. Семеновым 25 II 1935*)

Равновесная реакция между хлором и водой:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HOCl + H^{\cdot} + Cl'$$

совсем не изучена с кинетической стороны. Яковкин (1) заметил предположительно, что процесс гидролиза хлора требует некоторого времени. Его указание, что равновесие между хлорной водой и CCl_4 устанавливается через несколько часов, ошибочно вошло в последнее издание Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie (2) как характеристика скорости гидролиза хлора, без упоминания даже о CCl_4. Таким образом гидролиз хлора оказался у Гмелина очень медленной реакцией, что вовсе не отвечает действительности, как показывает эта работа.

Метод и результаты

Для кинетических измерений мы воспользовались изменением электропроводности раствора при гидролизе хлора. Так как хлор и хлорноватистая кислота практически не электролиты,* то электропроводность хлорной воды зависит только от концентрации соляной кислоты, получившейся в результате гидролиза хлора.**

При изучении метода выяснилась необходимость принять предосторожности против летучести хлора. В частности, обычные сосудики Аррениуса недопустимы. Мы воспользовались сосудиком в форме пипетки с укороченной нижней трубкой, в которую были впаяны вертикально два электрода.

Наоборот, разложение хлорноватистой кислоты (с образованием хлорноватой кислоты или кислорода) при 0° и не на свету практически не имеет значения.

Когда первые наблюдения показали, что гидролиз хлора идет очень быстро, явилась необходимость возможно сократить время растворения хлора. Применение твердого гидрата хлора не дало удовлетворительных результатов. Всего быстрее оказалось разведение крепких растворов хлорной воды. Первые измерения можно было сделать в этом случае через 20—30 секунд после смешения.

В таблице t означает число минут после разбавления хлорной воды, A — концентрацию хлора в молях в литре, H — степень гидролиза, λ — найденную электропроводность, Λ — теоретическую. Последняя величина вычислялась из концентрации C соляной кислоты, получившейся в резуль-

* Константа электролитической диссоциации HOCl — величина порядка 10^{-8} (3)

** До нас изменение электропроводности хлорной воды со временем промерили Саниаль и Дар (4). Судя по описанию, это был совершенно беглый опыт, который не имел отношения к гидролизу хлора.

тате гидролиза хлора при состоянии равновесия. c находилось по уравнению Яковкина

$$\frac{c^3}{A-c} = 156.10^{-6}\ (^5)$$

и вводилось в уравнение

$$\Lambda = \frac{\mu c}{1000},$$

где μ — молярная электропроводность HCl при 0° и данной концентрации (⁶). Температура опыта 0°.

Опыт 1

	t	A	H	μ	λ	Λ
До разведения		0.0753	27.5 %			
После разведения . . .	1				0.001999	
	2				0.002012	
	4				0.002012	
	6	0.01074	72.0	258		0.001995

Опыт 2

	t	A	H	μ	λ	Λ
До разведения		0.0695	28.5 %			
После разведения . . .	0.5				0.001398	
	1				0.001404	
	2				0.001407	
	4				0.001407	
	7				0.001407	
	9	0.00645	84.14	259		0.001396

Опыты 1 и 2 показывают, что не позднее двух минут после сливания электропроводность уже принимает конечное значение, которое очень близко подходит к вычисленному на основании константы гидролиза хлора и электропроводности соляной кислоты.

Отсчет, сделанный в пределах первой минуты, дает, однако, значение электропроводности на 0.5—0.8% ниже конечного. Эта небольшая разница близко подходит к пределам ошибок опыта. Однако она очень устойчива в ряде опытов и, кроме того, факторы, которые можно учесть, должны действовать в сторону последующего уменьшения, а не увеличения электропроводности. В особенности надо иметь в виду температурные изменения. Гидролиз хлора является эндотермической реакцией, поглощающей около 7 кило-кал. на 1 моль хлора (⁷). Для наших опытов

количество гидролизованного хлора составляет около 0.004—0.01 моля на 1 кг смеси. Отсюда первоначальное понижение температуры должно составить в наших опытных условиях только 0.03—0.07°, что не может объяснить увеличения электропроводности в наших опытах. К тому же прямые измерения температуры показывают, что у нас при смешении наблюдается скорее незначительное повышение температуры.

Весьма вероятно поэтому, что гидролиз хлора идет с конечной скоростью, заканчиваясь практически в отрезок времени около 2 минут.

Для измерения скорости столь быстрой реакции можно применить методику, разработанную Hartridge and Roughton ([8]) и Шмидом ([9]), когда время, соответствующее данному составу смеси, определяется по длине участка, пройденного вытекающей смесью. К этой работе мы приступаем в ближайшее время.

Ивановский филиал Научно-исследовательского текстильного института.

Поступило 25 II 1935.

CHEMICAL PHYSICS

ON THE RATE OF THE HYDROLYSIS OF CHLORINE

By E. A. ŠILOV and G. V. KUPINSKAJA

(*Communicated by N. N. Semionov, Member of the Academy, 25.II.1935*)

SUMMARY

The reversible reaction between chlorine and water,

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HOCl + H^{\cdot} + Cl',$$

has not been studied till now from the standpoint of kinetics. The authors have attempted to determine the rate of the process by measuring the electro-conductivity of chlorine solutions.

It has been found that the hydrolysis of chlorine proceeds very rapidly even at 0°. In two minutes after the dilution of a concentrated chlorine solution the conductivity reaches its final value, which is very near to that calculated by means of the equilibrium constant given by Jakovkin ([1]).

But the measurement made within the first minute shows the value of the conductivity to be somewhat below the final one. Therefore, it is very probable that the hydrolysis of chlorine proceeds with a great but finite rate. The investigation will be continued.

Ivanovo Filiation of the Textile Research Institute.

Received 25. II 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Яковкин, ЖРФХО, **32**, 686, 1900. Jakovkin, Journ. Russ. Phys.-Chem. Soc., **32**, 686, 1900 (Russ.). — ZS. phys. Ch., **29**, 625, 1899. [2] Chlor, 65. [3] Soper, Journ. Chem. Soc., **125**, 2281, 1924. — Ingham and Morrison, ibid., 1200, 1933. — Britton and Dodd, Trans. Far. Soc., **29**, 537, 1933. — Шилов и Каняев, ЖФХ, **7**, 656. 1934. Šilov and Kaniajev, Journ. of Phys. Chem., **7**, 656, 1934 (Russ.). [4] Sanyal und Dhar, ZS. anorg. allg. Ch., **139**, 179, 1924. [5] Яковкин, ibid., 699. [6] Critical Tables, **6**, 242. [7] Яковкин, ibid., 717. [8] Hartridge and Roughton, Proc. Roy. Soc., ser. A, **104**, 376, 1923. [9] Schmid, ZS. phys. Ch., A, **141**, 41, 1929.

ХИМИЯ

Академик Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ и Ю. К. ЮРЬЕВ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АРОМАТИЗАЦИЯ БЕНЗИНОВ

Работами Н. Д. Зелинского с сотрудниками (1) была показана возможность применения разработанного им метода дегидрогенизационного катализа к исследованию химического состава узких фракций нефтей с целью определения содержания в них гексагидроароматических углеводородов.

Этот метод, применявшийся вначале к очень узким фракциям, кипящим в пределах двух — трех градусов, был перенесен затем и на более широкие фракции (60—95°, 95—122°, 122—150°, 150—200°, 200—250° и 250—300°).

Методика определения содержания в нефтяных фракциях гексагидроароматических углеводородов заключается в проведении над катализатором (обычно Pt на угле или асбесте или Ni на Al_2O_3) при 300—310° исследуемой фракции, из которой предварительно удаляются ароматические углеводороды повторной обработкой дымящей (7%) серной кислотой или моногидратом.

Цитированные работы, а также исследования содержания шестичленных и пятичленных циклanов (нафтенов) в бензинах различных нефтей, произведенных в ГрозНИИ (2), показали плодотворность применения этого метода для указанной цели.

В 1931—1932 г. метод каталитической ароматизации весьма узких фракций бакинских нефтей был подробно исследован в лаборатории МГУ.

В настоящей работе мы поставили себе задачей выяснение возможности каталитической ароматизации цельных бензинов (от начала кипения до 160°), не удаляя предварительно содержащихся в них ароматических углеводородов. Возможность ароматизации (т. е. увеличения количества содержащейся ароматики путем дегидрогенизации гексагидроароматических углеводородов) такой широкой нефтяной фракции была показана нами раньше на примере пермского (Чусовские городки) бензина; однако, в данном случае мы удаляли предварительно ароматические углеводороды.

Применение каталитической ароматизации бензинов интересно и важно в том отношении, что оно давало бы возможность, обогащая бензины прямой гонки ароматическими углеводородами, повышать тем самым антидетонационные их свойства.

Методика работы была следующая. Содержание ароматики во взятых для работы бензинах определялось объемным сернокислотным методом повторными получасовыми взбалтываниями в мерном цилиндре (с делениями в 0.1 $см^3$) с половинным объемом дымящей (7%) серной кислоты.

Уменьшение бензинового слоя отсчитывалось после двухчасового отстаивания. Удельный вес и коэффициент рефракции определялись только до обработки бензинов серной кислотой.

Другая часть бензина (не удаляя из нее ароматики) подвергалась дегидрогенизационному катализу над катализатором, расположенным слоем длиною 35 см в трубке диаметром 16 мм. Скорость проведения

бензина над катализатором — 1 см³ в 5 минут. Температура — 310° для платины на активированном угле и 300—302° для Ni на Al_2O_3.

Каждый из бензинов проводился над катализатором только один раз.

После определения удельного веса и показателя лучепреломления полученных катализатов определялось содержание в них ароматики вышеописанным методом.

Очевидно, что получаемое при этом количество представляет собою сумму ароматики, находившейся в исходном бензине и образовавшейся в результате катализа.

После удаления ароматики определялись константы дезароматизированных катализатов бензина.

Опыты каталитической ароматизации производились с катализаторами: Pt на активированном угле и Ni на Al_2O_3 [3]; последний был приготовлен из советских исходных материалов. Катализатор, содержащий 23% Ni, отличался средней активностью и дегидрировал диметилциклогексан приблизительно на 70%; такой катализат, полученный после одного опыта детидрирования, имел $n_D^{20} = 1.4743$ [4].

Все потери бензина при катализе не превышали 6.5%.

Результаты работы сведены в таблицу:

Бензины Benzine	Катализатор Katalysator	Температура кипения бензина Siedepunkt des Benzins	До катализа Vor der Katalyse			После катализа Nach der Katalyse				
						До удаления ароматики Vor Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe			После удаления ароматики Nach Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe	
			n_D^{20}	d_H^{20}	Количество ароматики в объемных % Menge der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Vol. %	n_D^{20}	d_H^{20}	Количество ароматики в объемных % Menge der aromatischen Kohlenwasserstoffe Vol. %	n_D^{20}	d_H^{20}
Грозненский бензин . . . . . Benzin aus Grosny	Pt	67—138	1.4057	1.7181	4	1.4158	0.7323	20	1 4039	0.7118
Грозненский лигроин . . . . . Ligroin aus Grosny	„	92—166	1.4173	0.7517	6	1.4324	0.7605	32	1.4166	0.7465
Калинский бензин Benzin aus Kalinsk	Ni	57—160	1.4275	0.76 9	1.5	1.4432	0.7929	25	1.4238	0.7657
Биби-эйбатский бензин . . . . Benzin aus Bibi-Eybat	„	62—147	1.4120	0.7405	3	1.4278	0.7549	18	1.4081	0.7338
Стерлитамакский бензин . . . . Benzin aus Sterlitamak	„	60—160	1.4068	0.7195	10	1.4215	0.7230	17	1.4021	0.7105
Пермский бензин Benzin aus Perm	„	40—139	1.4270	0.7551	33	1.4338	0.7671	44	1.3898	0.6865
Новобогатинский бензин . . . . Benzin aus Nowobogatinsk	„	41—160	1.4160	0 7373	9	1.4231	0.7411	16	1.4078	0.7301

Выводы

1. Каталитическая ароматизация бензинов прямой гонки при температурах 300—310° возможна, как и следовало ожидать, и весьма значительно (в зависимости от химического состава бензина) повышает в них процентное содержание ароматических углеводородов.

2. Каталитическая ароматизация грозненских и бакинских бензинов дает бо́льший эффект, что находится в связи с большим содержанием в них гексагидроароматических углеводородов по сравнению со стерлитамакским и новобогатинским (Эмба).

Лаборатория органической химии
им. акад. Н. Д. Зелинского.
Московский государственный университет.

Поступило
23 III 1935.

CHEMIE

KATALYTISCHE AROMATISIERUNG DER BENZINE

Von N. D. ZELINSKIJ, Mitglied der Akademie, und J. K. JURJEV

Durch die Arbeiten von N. D. Zelinsky und Mitarbeitern (1) wurde nachgewiesen, dass dia von ihm ausgearbeitete Mathode der Dehydrierungskatalyse bei Untersuchung der chemischen Zusammensetzung enger Erdölfraktionen angewandt werden kann, und zwar um den Gehalt derselben an hexahydroaromatischen Kohlenwasserstoffen festzustellen. Diese Methode, welche anfangs nur bei sehr engen, im Bereiche von 2—3° siedenden Fraktionen, angewandt wurde, dehnte man hernach auch auf Fraktionen aus, deren Siedepunkte in weiteren Spielräumen (60—95°, 95—122°, 122—150°, 150—200°, 200—250°, und 250—300°).

Die Methode zur Bestimmung des Gehaltes an hexahydroaromatischen Kohlenwasserstoffen in den Erdölfraktionen besteht darin, dass man bei 300—310° die zu untersuchende Fraktion über einen Katalysator streichen lässt (gewöhnlich Pt auf Kohle bzw. Asbest oder Ni auf Al_2O_3), nachdem man vorher aus derselben die aromatischen Kohlenwasserstoffe durch wiederholte Behandlung mit rauchender Schwefelsäure (7%) oder Monohydrat entfernt hat.

Die zitierten Arbeiten, wie auch die Untersuchungen der in verschiedenen Erdölen enthaltenen Benzine auf ihren Gehalt an sechs- und fünfgliedrigen Zyklanen (Naphtenen), die im Forschungsinstitut in Grosnyj (2) ausgeführt wurden, zeigten, dass die Anwendung dieser Methode in der erwähnten Hinsicht recht erspriesslich ist.

Während des Zeitraums 1931—1932 wurde die Methode der katalytischen Aromatisierung sehr enger Fraktionen bei Erdölen von Baku eingehend im Laboratorium der Moskauer Universität untersucht.

In der vorliegenden Arbeit haben wir uns zur Aufgabe gestellt aufzuklären, ob eine katalytische Aromatisierung von Benzinen als Ganzes (den Temperaturbereich vom Beginn des Siedens bis 160° umfassend) möglich sei, ohne die in denselben enthaltenen aromatischen Kohlenwasserstoffe vorher zu entfernen. Dass die Aromatisierung (d. h. Steigerung des Gehalts an aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Dehydrierung von hexahydroaromatischen Kohlenwasserstoffen) sich bei einer Fraktion,

die ein derartig weites Temperaturgebiet umfasst, auch wirklich durchführen lässt, wurde von uns früher am Benzin von Perm nachgewiesen; dort hatte man jedoch vorher die aromatischen Kohlenwasserstoffe entfernt.

Die Anwendung der katalytischen Aromatisierung von Benzinen ist insofern von Interesse und von Bedeutung als eine Anreicherung der bei direkter Destillation erhaltenen Benzine (Rohbenzine) an aromatischen Kohlenwasserstoffen ihre antidetonierenden Eigenschaften erhöhen würde.

Die Arbeitsmethode bestand in Folgendem. Der Gehalt der Benzine an aromatischen Kohlenwasserstoffen wurde volumetrisch durch wiederholtes halbstündliches Schütteln mit dem halben Volumen rauchender (7%) Schwefelsäure in einem mit Teilungen von 0.1 cm^3 versehenen Messzylinder bestimmt. Die Abnahme der Benzinschicht wurde nach zweistündigem Abstehen festgestellt. Das spezifische Gewicht, sowie auch der Brechungskoeffizient wurden nur vor der Behandlung der Benzine mit Schwefelsäure bestimmt.

Ein anderer Teil des Benzins wurde (ohne die aromatischen Kohlenwasserstoffe aus demselben zu entfernen) über einem Katalysator, welcher in einer 35 cm langen Schicht in einer Röhre von 16 mm Durchmesser untergebracht war, einer Dehydrierungskatalyse unterworfen. Die Geschwindigkeit, mit der das Benzin über den Katalysator geleitet wurde, betrug 1 cm^3 in 5 Min., während die Temperatur bei Platin an aktivierter Kohle 310° und bei Ni an Al_2O_3 300—302° betrug.

Ein jedes der Benzine wurde nur ein einziges Mal über den Katalysator geleitet.

Nach Bestimmung des spezifischen Gewichtes und des Brechungsindexes der erhaltenen Katalysate ermittelte man mit Hilfe der oben beschriebenen Methode den Gehalt dieser Katalysate an aromatischen Kohlenwasserstoffen. Es ist einleuchtend, dass die hierbei erhaltene Menge die Summe der aromatischen Kohlenwasserstoffe darstellte, welche in dem ursprünglichen Benzin enthalten waren und sich als Ergebnis der Katalyse gebildet hatten.

Nach Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden die Konstanten der dearomatisierten Katalysate des Benzins bestimmt.

Die Versuche der katalytischen Aromatisierung wurden mit folgenden Katalysatoren ausgeführt: Pt auf aktivierter Kohle und Ni auf Al_2O_3 ([3]); letzterer Katalysator wurde aus sowjetischen Ausgangsprodukten hergestellt. Ein 23% Ni enthaltender Katalysator wies einen mittleren Grad von Aktivität auf und erzielte bei Dimethylzyklohexan einen Dehydrierungsgrad von ca. 70%; ein solches Katalysat, welches nach einem Dehydrierungsversuch gewonnen wurde, wies einen Wert von $n_D^{20} = 1.4743$ ([4]) auf.

Die Gesamtverluste des Benzins bei der Katalyse betrugen nicht mehr als 6.5%.

Die Ergebnisse der Arbeit sind in der umstehenden Tabelle (S. 226) zusammengefasst.

Zusammenfassung

1. Die katalytische Aromatisierung von Benzinen direkter Destillation (Rohbenzine) ist, wie zu erwarten war, bei 300—310° möglich und bewirkt (je nach der chemischen Zusammensetzung des Benzins) eine recht beträchtliche Steigerung ihres prozentuellen Gehalts an aromatischen Kohlenwasserstoffen.

2. Die katalytische Aromatisierung der Benzine aus Grosnyj und Baku liefert einen grösseren Effekt, was mit deren grösseren Gehalt an hexahydroaromatischen Kohlenwasserstoffen im Vergleich zu den Benzinen aus Sterlitamak und Nowobogatinsk im Zusammenhang steht.

Laboratorium für organische Chemie
der Universität Moskau.

Eingegangen
d. 23. III. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] Ж., **43**, 1920 (1911); **45**, 52 (1913) — B., **44**, 3121 (1911); 45, 3678 (1912); **46**, 787 (1913).— Изв. Росс. Акад. Наук, стр. 183 (1923). — ИМЕН, стр. 851 (1930). — B., **64**, 2265 (1931); — Brennstoffchemie, **14**, 347 (1933). — ИМЕН, стр. 135 (1934). — Ученые записки МГУ, 3, 251 (1934). [2] Химический состав нефтей и нефтепродуктов. Под ред. Саханова, стр. 75 (1931) [3] B., **57**, 668 (1924). [4] ЖФХ, V, вып. 4, стр. 394 (1934).

ХИМИЯ

А. Л. КЛЕБАНСКИЙ, У. А. ДРАНИЦИНА, и И. М. ДОБРОМЫЛЬСКАЯ

О НОВОМ ТРИМЕРЕ АЦЕТИЛЕНА — АЦЕТИЛЕНИЛДИВИНИЛЕ

(*Представлено академиком А. Е. Фаворским 25 II 1935*)

Как известно, при пропускании ацетилена через водный раствор катализатора $CuCl — NH_4Cl$ в присутствии небольших количеств соляной кислоты идет образование первичных продуктов полимеризации алифатического ряда, — моновинилацетилена, дивинилацетилена, тетрамера ацетилена, а также высших полимеров ацетилена [1]. Ньюланд, впервые открывший эту реакцию и описавший состав и строение продуктов полимеризации ацетилена, получаемых при этой реакции, высказывает предположение о возможности образования наряду с выделенным и установленным им тримером — дивинилацетиленом и другого изомерного ему соединения — ацетиленилдивинила. Однако, это соединение им не было выделено и не было установлено среди продуктов реакции. В процессе изучения реакции полимеризации ацетилена в водном растворе катализатора $CuCl — NH_4Cl$, мы неоднократно наблюдали, что фракция, соответствующая дивинилацетилену, с растворами Иллосвея дает обильный осадок медных соединений, имеющий желто-оранжевую окраску; при обработке аммиачно-водным или спиртовым раствором $AgNO_3$ также наблюдается обильный осадок белого цвета.

Так как эти явления систематически повторялись даже при условиях самой тщательной разгонки этой фракции, то мы сделали предположение, что имеем дело с изомером дивинилацетилена, отличающимся от него содержанием активного ацетиленового водорода:

$$CH_2 = CH - CH = CH - C \equiv CH.$$

Такая структура в значительной степени напрашивается из механизма реакции полимеризации ацетилена. Действительно, образование тримера по Ньюланду представляется следующим образом: моновинилацетилен вступает в реакцию с активированной молекулой ацетилена, которой указанный автор приписывает таутомерную форму.

$$\rightarrow CH_2 = C = + CH \equiv C - CH = CH_2$$
$$\rightarrow CH_2 = CH - C \equiv C - CH = CH_2.$$

Однако можно, согласно этому механизму, допустить, что идет активизация моновинилацетилена, который вступает в реакцию с активной молекулой ацетилена, согласно следующему уравнению:

$$CH_2=CH-CH=C=+HC\equiv CH\rightarrow$$
$$CH_2=CH-CH=CH-C\equiv CH$$

Продуктом реакции тогда должен быть изомер дивинилацетилена — ацетиленилдивинил. Дальнейшее исследование этого продукта действительно в значительной степени подтверждает эту структуру. Соединение это представляет огромный интерес, так как благодаря наличию активного водорода при ацетиленовой связи, последняя значительно более реакционноспособна. Путем реакций присоединения можно рассчитывать получить ряд соединений гексатриенового ряда, отдельные представители которого сравнительно мало изучены.

Экспериментальная часть

Фракция, соответствующая тримеру ацетилена, отгоняется в широких пределах 22—35° С при остаточном давлении 100 мм.

Выход этой фракции из общего количества высших полимеров ацетилена составляет 40—50%. Анализ этой фракции методом Иллосвея дает содержание углеводородов с активным ацетиленовым водородом в пересчете на тример 20—30%, остальные 70% представляют дивинилацетилен, который был нами идентифицирован по своим константам

(температура кипения 30° С при 100 мм, $d_4^{20°}=0.78$, $N_D^{20}=1.504$) вполне соответствующим литературным данным, а также по гексабромиду, полученному действием брома в хлороформенном растворе, с точкой плавления 104—105°.

Разделение тримеров производится довольно легко, благодаря тому, что ацетиленилдивинил дает медные производные

$$CH_2=CH-CH=CH-C\equiv CCu,$$

а дивинилацетилен не дает.

При обработке указанной выше фракции аммиачно-водным раствором CuCl—NH_4Cl следующего состава: 200 в. ч. CuCl, 250 в. ч. NH_4Cl, 750 в. ч. воды (разбавленной по восстановлении порошком меди) и $^1/_8$ объема концентрированного раствора аммиака, выпадает обильный осадок медных соединений ацетиленилдивинила.

Если производить осаждение при помешивании и при постоянном добавлении углеводорода к вышеуказанному аммиачному раствору CuCl — NH_4Cl, взятому в значительном избытке, выпадение медных солей ацетиленилдивинила количественное. Полученное соединение желтого цвета отсасывается на воронке Бюхнера, промывается водой, спиртом и эфиром и сушится в вакуум-эксикаторе в инертном газе. Содержание ацетиленилдивинила по полученным медным производным составляет 20—30%.

Ацетиленилдивинил выделяется из медных производных действием соляной кислоты при слабом нагревании и одновременной отгонкой в вакууме. Добавление соляной кислоты производится постепенно из капельной воронки в колбу, находящуюся под вакуумом около 100 мм и соединенную с холодильником и целым рядом уловителей, охлаждаемых льдом и солью и твердой CO_2. Выход ацетиленилдивинила на взятые медные производные составляет 25—35%. Значительные потери вызваны полимеризацией и образованием хлоропроизводных при действии HCl. Полученный продукт, который отгоняется вместе с водой и соляной кислотой, отделяется, сушится и повторно перегоняется в вакууме (при разгонке под обыкновенным давлением идет сильная полимеризация).

Весь продукт перегоняется при температуре 32° С при 100 мм, $d\,20/20=0.7821$, $d\,20/4=0.7806$, $N_D\,20=1.4900$.

Молекулярный вес криоскопически (из бензола) 78.85—81.15, средний = 80. Теоретический молекулярный вес для $C_6H_6=78$.

Продукт бесцветный, прозрачный. При обработке раствором Иллосвея дает осадок светложелтого цвета. Для полного осаждения необходимо встряхивать в течение 1—2 час. Выход медных производных на взятую навеску составляет 98—100% по тео-

рии. Следует указать, что для получения количественного выхода необходимо предохранить продукт от окисления. Поэтому все операции производятся в атмосфере CO_2 и с водой, освобожденной от воздуха кипячением и продуванием CO_2. Полученные медные производные были окислены азотной кислотой и определено содержание меди. Оно соответствует формуле C_6H_5Cu. Навеска 0.1768 г. При обработке растворов Иллосвея получено медного производного ацетиленилдивинила 0.3127 г = 98.14% от теории.

Навеска	Вес CuO	Вес Cu	% Cu найд.	% Cu по теории
0.0989 г	0.0559 г	0.0447	45.19%	45.23%

Как видно из приведенных данных, продукт действительно соответствует изомеру дивинилацетилена и вероятно имеет строение ацетиленилдивинила. Наличие активного ацетиленового водорода также установлено реакцией с $Mg\begin{matrix}J\\ \diagdown\\ \diagup\\ CH_3\end{matrix}$ по Чугаеву-Церевитинову. При этом идет образование значительного количества метана. Однако, выход значительно ниже, чем по теории, и не превышает 50%, ввиду легкости полимеризации ацетиленилдивинила. При встряхивании ацетиленилдивинила в течение 4 час. с соляной кислотой, взятой в избытке, при температуре не выше 30° в присутствии катализатора $CuCl — NHCl_4$ и HCl — идет присоединение соляной кислоты с образованием легко полимеризующегося продукта. Состав и строение этого продукта изучаются. Константы следующие:

Темп. кип.	Давление (в мм)	d 20/20	N_D^{20}	Мол. вес криоск. в бенз.	
27—30°C	12	0.9625	1.5190	111.2	111.75
40—41°	25			112.3	

Теоретический молекулярный вес для $C_6H_7Cl = 114.45$.

Хотя строение этого продукта нами не установлено, однако, по аналогии с реакцией образования хлоропрена из моновинилацетилена можно предположить, что продукт является винилхлоропреном

$$CH_2 = CH — CH = CH — CCl = CH_2.$$

Был проведен ряд опытов конденсации ацетиленилдивинила с паратиокрезолом: по аналогии с реакцией, проведенной Карозерсом с дивинилацетиленом (2). Эта реакция с дивинилацетиленом идет очень легко при комнатной температуре в течение 10 дней.

При освещении ртутной дугой реакция заканчивается в течение 5 час.

С ацетиленилдивинилом реакция идет значительно хуже, после 10-дневного стояния остается значительное количество непрореагировавшегося паратиокрезола. После стояния в течение более длительного промежутка времени около 2 месяцев конденсация видимо происходит, так как при отгонке в вакууме на водяной бане удается выделить лишь незначительное количество непрореагировавшего ацетиленилдивинила (не исключена возможность, что он заполимеризировался). Выделить кристаллический продукт не удалось.

Ацетиленилдивинил необычайно легко окисляется кислородом воздуха, но при этом быстро желтеет, образуя взрывчатые перекиси. Скорость его окисления значительно больше чем дивинилацетилена: 1 г дивинилацетилена поглощает за 384 часа 57 $см^3$ кислорода.

1 г ацетиленилдивинила поглощает за 360 час. 108 см³ O_2. Добавка ацетилендивинила к дивинилацетилену значительно увеличивает скорость и степень окисления последнего.

С другой стороны, скорость полимеризации ацетиленилдивинила также значительно больше, чем для дивинилацетилена.

Очевидно, наличие ацетиленового водорода в молекуле увеличивает ее активность по всем процессам. Под действием разбавленной серной кислоты, содержащей H_2SO_4, идет гидратация ацетиленилдивинила с образованием кетона, который отгоняется от раствора катализатора под вакуумом с парами воды. С семикарбазидом дает белый кристаллический осадок семикарбазона.

В заключение считаем долгом выразить благодарность акад. А. Е. Фаворскому и проф. Ю. С. Залкинду за их ценные советы и указания.

Резюме

1. Из фракции тримера, полученной при полимеризации ацетилена в водном растворе $CuCl—NH_4Cl$, удалось выделить через медные производные изомер дивинилацетилена.

2. Анализ медных производных изомеров говорит за то, что мы имеем соединение ацетиленилдивинил.

3. Проведена реакция присоединения HCl к этому соединению и получен соответствующий гидрохлорид.

4. Проведена гидратация этого соединения с образованием кетона.

5. Конденсация с паратиокрезолом не дала кристаллических производных.

Органическая лаборатория
Государственного института
прикладной химии.
Ленинград.

Поступило
25 II 1935.

CHEMIE

ÜBER EINE NEUE TRIMERE VERBINDUNG DES AZETYLENS — DAS AZETYLENYLDIVINYL

Von A. L. KLEBANSKIJ, U. A. DRANICINA und I. M. DOBROMILSKAJA

(*Vorgelegt von A. E. Favorskij, Mitglied der Akademie, d. 25. II. 1935*)

Leitet man Azetylen durch eine wässrige Lösung des Katalysators $CuCl—NH_4Cl$ in Gegenwart einer geringen Menge von Salzsäure, so bilden sich bekanntlich primäre Polymerisationsprodukte der aliphatischen Reihe — Monovinylazetylen, Divinylazetylen, eine tetramere Verbindung des Azetylens, sowie auch höhere polymere Verbindungen des Azetylens (1). Nieuwland, der diese Reaktion zuerst entdeckt und sowohl die Zusammensetzung als auch die bei dieser Reaktion entstandenen Polymerisationsprodukte des Azetylens beschrieben hat, spricht die Vermutung aus, dass neben der von ihm isolierten und identifizierten trimeren Verbindung — dem Divinylazetylen — auch die Bildung einer anderen ihr isomeren Verbindung — des Azetylenyldivinyls — möglich ist. Jedoch konnte diese Verbindung von ihm nicht unter den Reaktionsprodukten isoliert, geschweige denn identifiziert werden. Bei der Untersuchung der Polymerisation des

Azetylens in wässriger Lösung des Katalysators CuCl—NH_4Cl haben wir mehrfach beobachtet, dass die dem Divinylazetylen entsprechende Fraktion mit Illosway-Lösungen einen reichlichen, Kupferverbindungen enthaltenden Niederschlag von orange-gelber Farbe liefert; bei Behandlung mit einer ammoniakalisch-wässrigen oder alkoholischen Lösung von $AgNO_3$ fällt ebenfalls ein reichlicher weisser Niederschlag aus.

Da sich diese Erscheinungen selbst bei sorgfältigster Destillation dieser Fraktion systematisch wiederholten, nahmen wir an, dass wir es mit einer isomeren Verbindung des Divinylazetylens zu tun haben, welche sich von letzterem dadurch unterscheidet, dass sie aktiven Azetylenwasserstoff enthält:

$$CH_2=CH-CH=CH-C\equiv CH.$$

Eine derartige Struktur geht in bedeutendem Masse aus dem Mechanismus der Polymerisation des Azetylens hervor. Tatsächlich geht nach Nieuwland die Bildung der trimeren Verbindung folgendermassen vor sich: das Monovinylazetylen tritt mit dem aktivierten Azetylenmolekül, welchem der Autor eine tautomere Form zuschreibt, in Reaktion.

$$\rightarrow CH_2=C=+CH\equiv C-CH=CH_2$$
$$\rightarrow CH_2=CH-C\equiv C-CH=CH_2.$$

Jedoch kann nach diesem Mechanismus angenommen werden, dass eine Aktivierung des Monovinylazetylens geschieht, welches mit dem aktiven Molekül des Azetylens laut folgender Gleichung in Reaktion tritt

$$CH_2=CH-CH=C=+HC\equiv CH \rightarrow$$
$$CH_2=CH-CH=CH-C\equiv CH$$

Dann muss sich als Reaktionsprodukt eine dem Divinylazetylen isomere Verbindung — das Azetylenyldivinyl — ergeben. Die weitere Untersuchung dieses Produktes bestätigt in der Tat diese Struktur in bedeutendem Masse. Diese Verbindung ist von ungemein grossem Interesse, da dank dem Vorhandensein von aktivem Wasserstoff bei der Azetylenbindung letztere sehr viel reaktionsfähiger wird. Durch Additionsreaktionen wird man allem Anscheine nach eine Anzahl von Verbindungen der Hexatrienreihe, deren einzelne Vertreter verhältnismässig wenig erforscht sind, gewinnen können.

Experimenteller Teil

Die der Trimeren des Azetylens entsprechende Fraktion wird in weitem Bereiche von 22—35° C bei einem restlichen Druck von 100 mm abdestillert.

Die Ausbeute dieser Fraktion, berechnet auf die Gesamtmenge der höheren Polymeren des Azetylens, beträgt 40—50%. Die Analyse dieser Fraktion mit Hilfe der Illosway'schen Methode ergibt einen Gehalt von 20—30% an Kohlenwasserstoffen mit aktivem Azetylenwasserstoff (umgerechnet auf die trimere Verbindung); die übrigen 70% bildet das Divinylazetylen, welches seinerseits von uns nach seinen Konstanten identifiziert wurde:

Siedetemperatur 30° bei 100 mm; $d_4^{20}=0.78$; $N_D^{20}=1.504$, die den in der Literatur vorhandenen Angaben völlig entsprechen, und andrerseits nach dem durch Einwirkung von Brom in Chloroformlösung gewonnenen Hexabromid (Schmelztemperatur 104—105°) identifiziert wurde.

Die Trennung der Trimeren lässt sich ziemlich leicht vornehmen, indem das Azetylenyldivinyl Kupferchlorderivate $CH_2=CH-CH=CH-C\equiv C\,Cu$ liefert, Divinylazetylen dagegen nicht.

Bei Behandlung der obenerwähnten Fraktion mit einer ammoniakalischwässrigen Lösung von CuCl—NH_4Cl (von folgender Zusammensetzung: 200 Gewichtsteile CuCl, 250 Gewichtsteile NH_4Cl, 750 Gewichtsteile Wasser, das, nach Reduktion mit gepulvertem Kupfer, auf $^1/_3$ des Volumens mit konz. Ammoniaklösung versetzt wird) fällt ein reichlicher, Kupferverbindungen des Azetylenyldivinyls enthaltender Niederschlag aus.

Geschieht die Fällung unter Rühren und kontinuierlichem Hinzufügen von Kohlenwasserstoff zur obenerwähnten stark überschüssigen ammoniakalischen Lösung von CuCl—NH_4Cl, so fallen die Kupfersalze des Azetylenyldivinyls quantitativ aus. Die erhaltene gelbe Verbindung wird sodann mittels eines Büchner'schen Trichters abgesogen, darauf mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum-Exsikkator in der Atmosphäre eines indifferenten Gases getrocknet. Der aus den so gewonnenen Kupferderivaten berechnete Gehalt an Azetylenyldivinyl beträgt 20—30%.

Das Azetylenyldivinyl wird aus den Kupferderivaten durch Einwirkung von Salzsäure bei schwachem Erhitzen und gleichzeitigem Abdestillieren im Vakuum isoliert. Das Hinzufügen der Salzsäure geschieht nach und nach, und zwar gelangt sie aus einem Tropftrichter in einen bei ca. 100 mm evakuierten Kolben, der mit einem Kühler und einer Reihe von Vorlagen in Verbindung steht, die durch Eis, Salz und festes CO_2 abgekühlt werden. Die Ausbeute des Azetylenyldivinyls, berechnet auf die Kupferderivate, beträgt 25—35%. Die bedeutenden Verluste, die hierbei entstanden, wurden durch Polymerisation und durch Bildung von Chlorderivaten bei der HCl-Einwirkung verursacht. Das erhaltene Produkt, welches zusammen mit Wasser und Salzsäure übergeht, wird von diesen getrennt, getrocknet und wiederholt unter Vakuum destilliert (bei normalem Druck findet eine intensive Polymerisation statt).

Das Produkt lässt sich völlig destillieren bei 32° C und 100 mm Druck;

$$d_{20}^{20} = 0.7821; \quad d_4^{20} = 0.7806; \quad N_D^{20} \equiv 1.4900.$$

Das auf kryoskopischem Wege (aus Benzol) ermittelte Molekulargewicht betrug 78.85—81.15, durchschnittlich — 80 (das für C_6H_6 theoretisch berechnete Molekulargewicht beträgt 78).

Das Produkt ist farblos und durchsichtig. Mit Illoswaylösung liefert es einen hellgelben Niederschlag. Um eine völlige Ausscheidung zu erzielen, ist ein Schütteln im Verlauf von 1—2 Stunden erforderlich. Die Ausbeute der Kupferderivate (berechnet auf die ursprüngliche Einwage) beträgt 98—100% der theoretischen. Um eine quantitative Ausbeute zu erzielen, muss das Produkt tunlichst vor Oxydation geschützt werden. Daher werden sämtliche Arbeitsprozesse in einer Atmosphäre von CO_2 ausgeführt und mit Wasser vorgenommen, welches durch Kochen und Einleiten von CO_2 vollständig von Luft befreit wird. Die so gewonnenen Kupferderivate wurden sodann durch Salpetersäure oxydiert und deren Kupfergehalt bestimmt. Derselbe entspricht der Formel C_6H_5—Cu. Die Einwage von 0.1768 g ergab nach Behandlung mit Illoswaylösung eine Ausbeute von 0.3127 g Kupferderivate des Azetylenyldivinyls, was 98.14% der theoretischen ausmacht.

Einwage	Gewicht von CuO	Gewicht von Cu	Ermittelter Kupferg. in %	Theor. Kupferg. in %
0.0989 g	0.0559 g	0.0447	45.19%	45.28%

Aus den obigen Daten geht hervor, dass das Produkt in der Tat der Isomeren des Divinylazetylens entspricht und allem Anscheine nach die Struktur des Azetylenyldivinyls besitzt. Das Vorhandensein eines aktiven Azetylenwasserstoffs wurde ebenfalls durch Reaktion mit $Mg\begin{matrix}J\\CH_3\end{matrix}$ nach Čugajev-Cerevitinov festgestellt. Es bilden sich hierbei bedeutende Methanmengen. Jedoch ist die Ausbeute bedeutend niedriger als die theoretisch mögliche und beträgt infolge der leichten Polymerisation des Azetylenyldivinyls nicht mehr als 50%. Wird das Azetylenyldivinyl bei einer Temperatur nicht höher als 30° im Verlaufe von 4 Stunden mit überschüssiger Salzsäure in Gegenwart des Katalysators CuCl — NH_4Cl geschüttelt, so findet eine Addition der Salzsäure unter Bildung eines leicht polymerisierbaren Produktes statt. Die Zusammensetzung wie auch die Struktur

dieses Produktes werden nunmehr untersucht. Die Konstanten desselben sind folgende:

Siedetemperatur	Druck	d_{20}^{23}	N_D^{20}	Molekulargew. auf kryoskopisch. Wege (im Benz.)
27–30°C	12 mm	0.9625	1.5190	111.2 } 111.75
40–41°	25 mm			112.3 }

Der theoretische Wert des Molekulargewichts für C_6H_7Cl beträgt 114.45.

Obwohl die Struktur dieses Produkts von uns noch nicht festgestellt worden ist, lässt sich nach Analogie mit der Bildung von Chlorpren aus Monovinylazetylen annehmen, dass das Produkt nichts anderes als Vinylchlorpren $CH_2=CH-CH=CH-CCl=CH_2$ ist.

Es wurden Kondensationsversuche von Azetylenyldivinyl mit *p*-Thiokresol — nach Analogie mit der Reaktion, welche Carothers mit Divinylazetylen ausgeführt hatte, vorgenommen (²). Mit Divinylazetylen läuft diese Reaktion sehr leicht bei Zimmertemperatur binnen 10 Tagen ab. Bei Beleuchtung mit einer Quecksilberbogenflamme vollzieht sich die Reaktion in 5 Stunden.

Mit Azetylenyldivinyl verläuft die Reaktion bedeutend ungünstiger: nach 10-tägigem Stehen bleiben beträchtliche Mengen von *p*-Thiokresol nach, welches nicht in Reaktion getreten ist. Wird das Stehen auf einen längeren Zeitraum—ca. 2 Monate — ausgedehnt, so fährt die Kondensation anscheinend fort, da sich beim Abdestillieren im Vakuum auf dem Wasserbade nur unbedeutende Mengen von der Reaktion unberührt gebliebenen Azetylenyldivinyls isolieren lassen (es ist allerdings nicht ausgeschlossen, ass es sich polymerisiert haben könnte). Ein kristallinisches Produkt zu isolieren gelang uns nicht.

Das Azetylenyldivinyl wird durch den Luftsauerstoff ungemein leicht oxydiert; es wird hierbei schnell gelb und bildet explosive Peroxyde. Seine Oxydation verläuft bedeutend schneller, als das bei Divinylazetylen der Fall ist: 1 g Divinylazetylen nimmt binnen 384 Stunden 57 cm^3 Sauerstoff auf, während 1 g Azetylenyldivinyl binnen 360 Stunden 108 cm^3 O_2 aufnimmt. Ein Zusatz von Azetylenyldivinyl zu Divinylazetylen hat eine bedeutende Zunahme der Oxydationsgeschwindigkeit und des Oxydationsgrades des letzteren zur Folge.

Anderseits ist die Polymerisationsgeschwindigkeit des Azetylenyldivinyls ebenfalls bedeutend grösser als die des Divinylazetylens.

Offenbar hat das Vorhandensein von Azetylenwasserstoff im Molekül eine Aktivierung in allen Prozessen zur Folge. Unter Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure geht eine Hydratierung des Azetylenyldivinyls mit Bildung eines Ketons vor sich, das sich im Vakuum von der Lösung des Katalysators in Begleitung von Wasserdampf abdestillieren lässt. Mit Semikarbazid liefert es einen weissen, kristallinischen Semikarbazon-Niederschlag.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht, dem Prof. A. E. Favorskij, Mitglied der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, und Prof. J. S. Salkind meinen Dank für ihre wertvollen Anweisungen auszusprechen.

Zusammenfassung

1) Aus der bei Polymerisation des Azetylens in wässriger Lösung von CuCl—NH_4Cl gewonnenen und eine Trimere enthaltenden Fraktion gelang es, über Kupferderivate eine Isomere des Divinylazetylens zu isolieren.

2) Die Analyse der Kupferderivate der Isomeren spricht dafür, dass wir hier die Verbindung Äzetylenyldivinyl vor uns haben.

3) Es wurde eine Addition von HCl an diese Verbindung vorgenommen, wobei das entsprechende Hydrochlorid gewonnen wurde.

4) Es wurde eine Hydratierung dieser Verbindung unter Bildung eines Ketons durchgeführt.

5) Die Kondensation mit p-Thiokresol ergab keine kristallinischen Derivate.

Organisches Laboratorium
des Instituts für angewandte Chemie.
Leningrad.

Eingegangen
d. 25. II. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] J. A. Nieuwland u. a., J. Am. Chem. Soc., vol. 56, № 12, p. 4179 [2] J. Am. Chem. Soc., 1933, vol. 55, № 5.

ХИМИЯ

Н. И. КОБОЗЕВ, С. С. ВАСИЛЬЕВ и Э. Е. ГАЛЬБРАЙХ

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ РТУТНОГО ПАРА НА КРЕКИНГ МЕТАНА В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

Представлено академиком Э. В. Брицке 14 II 1935.

Исследование механизма химических реакций в разрядах, равно как и их технологическое использование, непосредственно связано с вопросом об энергетических выходах продуктов реакции. Анализ кинетических и энергетических соотношений для реакций в холодных разрядах, где форма активации молекул определяется не температурным равновесием, а относительными скоростями элементарных актов активации, позволяет предвидеть увеличение энергетических выходов путем применения в разрядах катализаторов, сенсибилизаторов, активированных стенок и путем изменения электрических характеристик разряда. Большинство этих возможностей было нами установлено экспериментально при систематическом изучении реакций в холодных тлеющих разрядах, в высоковольтном пламени и в разрядах высокой частоты при затухающих и незатухающих колебаниях. В настоящей работе описывается одно из установленных нами явлений, которое может быть названо „энергетическим катализом" в разряде. Это явление заключается в активировании ртутью процесса крекинга метана до непредельных углеводородов.

Электрический крекинг метана, описанный в ряде работ Фишера, Патерна и др. имеет большое технологическое значение как один из весьма перспективных методов получения ацетилена; в связи с этим найденный эффект представляет также и несомненный практический интерес.

При изучении влияния природы электродов на крекинг метана в тлеющем разряде нами было найдено, что, в то время как электроды из алюминия, меди, цинка, свинца и железа ведут себя практически одинаково, давая при определенных условиях небольшие (около 1.5%) выхода ацетилена и этилена, ртутный электрод обнаруживает резкое специ-

фическое действие: при ртутном электроде в тех же условиях выход непредельных углеводородов возрастает до 5.2%; внесение в зону разряда промежуточных ртутных электродов или подогревание ртутных электродов поднимает выход непредельных углеводородов до 14%, повышая общий крекинг до 8 раз, полезный — до 2 раз и увеличивая до 3 раз относительное содержание ацетилена в продуктах крекинга. Растворение в ртути натрия совершенно парализует ее действие. Эти опыты приведены в табл. 1.

Таблица 1—Tabelle 1

№ опыта Versuchsnummer	Электрод — Elektrode	Δ	σ	β	P
11	Алюминий — Aluminium	6.7	28	2	1.92
32	Медь — Kupfer	7.7	47	13	1.5
41	Цинк — Zink	3.7	75	18	1.3
36	Свинец — Blei	5.8	66	13	1.6
39	Железо — Eisen	4.3	34	17	1.4
24	Ртуть — Quecksilber	12.2	92	25	5.2
55	Промеж. ртут. эл.—Quecksilber-Zwischenelement	39	89	35	11.0
56	Промеж. ртут. эл.—Quecksilber-Zwischenelement	—	92	57	14.1
29	Амальгама 2.2% — Amalgam	5.2	13	22	0.9

Разряд питался от индукционной катушки (с прерывателем Венельта), генерировавшей в разрядной трубке пульсирующий ток одного направления. Скорость — 20 м/ч., расстояние между электродами — 20 см, давление — 100 мм, сила тока — 12—16 mA, диаметр трубки — 2 см, где

$$\Delta = \text{процент общего крекинга} = \frac{\text{количество распавшегося метана}}{\text{первоначальное количество метана}} 100,$$

$$\sigma = \text{процент полезного крекинга} = \frac{\text{удвоенное количество образовавшихся непредельных углеводородов}}{\text{количество распавшегося метана}} 100.$$

$$\beta = \text{процент выхода ацетилена} = \frac{\text{количество ацетилена}}{\text{общее количество непредельных углеводородов}} 100,$$

P — процент непредельных углеводородов в отходящем газе.

Детальное изучение найденного эффекта показало, что специфическое действие ртути должно быть отнесено не за счет каких-либо электрических или каталитических свойств самого ртутного электрода, а обязано ртутному пару, попадающему в зону разряда с электродов, нагреваемых разрядом.

Такие опыты были проведены в специальной трубке (стр. 238), позволявшей вводить в зону разряда различные количества ртутного пара посредством изменения температуры резервуара со ртутью. Опыты производились в разряде переменного тока (от высоковольтного трансформатора) между полезными электродами. Во время опыта непосредственно в цепи высокого напряжения измерялись электрические характеристики разряда: сила тока, напряжение, сдвиг фаз, мощность. Измерения производились миллиамперметром, вольтметром и ваттметром, включенными во вторичную цепь посредством дифференциального безиндукционного реостата с сопротивлением до 4.5 млн. ом.

Эти измерения позволили установить влияние ртутного пара на энергетический выход непредельных углеводородов, а также убедиться в том, что влияние ртутного пара не может быть приписано изменению электрических параметров разряда (напряжения или сдвига фаз).

Типичные опыты по влиянию ртутного пара на крекинг приведены в табл. 2.

Таблица 2—Tabelle 2

№№ опыта Versuchsnummer	Активатор Aktivator	Электрическая характеристика Elektr. Charakteristiken: Сила тока Stromstärke	Напряжение Spannung kV	Мощность Leistungsfähigkeit W	Скорость газа л/час Geschwindigkeit des Gasstromes in l/Std.	Δ %	σ %	δ %	Процент непредельных углеводородов Menge der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in %: p	p'	E kWh/m²	Примечание Anmerkungen
74	Без активатора . Ohne Aktivator	22	13.5	208	70	14	100	50	6.2	7.1	42	Расстояние между электродами Abstand zwischen den Elektroden Диаметр трубки 2 см Durchmesser d. Röhrchens 2 cm
75	Ртутн. пар (225°C) Quecksilberdampf (225°C)	22	13	200	70	19	100	45	7.7	8.69	33	
76	Ртутн. пар (265°C) (кипение) Quecksilberdampf (265° C) beim Sieden	22	15	221	70	42	25	73	13.2	18.2	17	
81	Ртутн. электроды Quecksilberelektroden	31	14.5	315	95	24.5	100	64	9.9	12.5	27	
77	Без активатора Ohne Aktivator	30	17	357	85	42	88	76	11.8	16.8	25	
78	Ртутн. пар (265° C) (кипение) Quecksilberdampf (265° beim Sieden).	30	16	336	85	55	92	84	17	22.6	16	
89	Без активатора . Ohne Aktivator	32	10	224	150	16	73	73	6.3	7.1	21	Расстояние 150 мм Abstand 150 mm Диаметр 4 см Durchmesser 4 cm
91	Ртутн. пар 266° C Quecksilberdampf (266° C)	30	10	231	160	24	79	80	8.2	10.2	14	

Давление в опытах было от 100 до 136 мм.

p' — процент непредельных углеводородов в отходящем газе, помноженный на расширение.

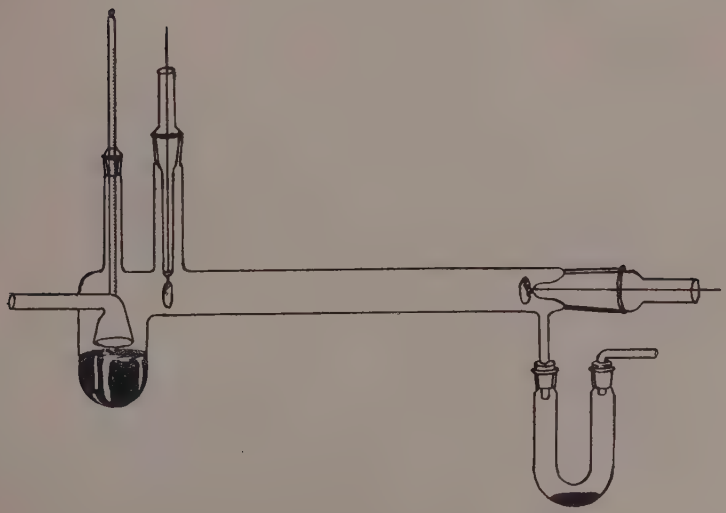
E — расход энергии в квтч. на 1 м³ непредельных углеводородов.

Как видно из таблицы, введение ртутного пара резко активирует крекинг, сильно (до 2.5 раз) снижая расход энергии на получение непредельных углеводородов. Особенно следует отметить опыт № 78, в котором введение ртутного пара дало возможность получить 17% непредельных углеводородов с затратой энергии 16 квтч./м³ и с 92-процентным полезным крекингом. В опытах Патерса такому расходу энергии соответствовало только 7% непредельных углеводородов. Следует также указать опыт № 81 с холодным ртутным электродом, не обнаружившим никакого положительного действия.

Зависимость действия ртутного пара от его концентрации представлена в табл. 3, в которой π — упругость насыщенного пара, θ — прирост количества непредельных углеводородов в л/квтч. в присутствии ртутного пара.

Таблица 3—Tabelle 3

t° ртути Temp. d. Quecks.	π	θ	θ/π
112°C	0.5	0.15	0.30
175	7.4	1.5	0.20
224	36	6.0	0.17
265	117	26.6	0.23



Практическое постоянство отношения θ/π означает пропорциональность между активирующим действием ртутного пара и его концентрацией вплоть до парциальных давлений, соизмеримых с парциальным давлением самого метана.* Этот факт имеет фундаментальное значение для выяснения механизма активирующего действия ртутного пара. В самом деле, введение ртутного пара должно вызывать перераспределение энергии разряда, которая распределится между электрической активацией ртути и метана процорционально концентрации каждого компонента и вероятности аго активации. Таким образом, при приближении концентрации ртутного пара к концентрации метана, значительная доля энергии разряда будет потребляться на электрическую активацию (возбуждение или ионизацию) атомов ртути, за счет подавления аналогичной активации метана. Количество энергии, отбираемое ртутным паром в разряде, должно быть достаточно велико, так как вероятность возбуждения и ионизации ртути при электронном толчке значительно больше анало-

*Действительная концентрация паров ртути в зоне разряда было несколько меньше, но пропорциональна упругости насыщенного пара П.

гичной вероятности для других газов. Очевидно, что если бы энергия, идущая на электрическую активацию ртути, не утилизировалась бы, в конечном счете, на возбуждение метана, то ртуть должна была бы вызвать не увеличение, а резкое падение объемного и энергетического выходов непредельных соединений.

Отсюда следует, что ртуть передает свою энергию молекулам метана, причем такой способ их активации, очевидно, оказывается более энергетически экономичным, чем их непосредственная электрическая активация. Это явление, формально аналогичное фотокаталитической диссоциации водорода в присутствии ртутного пара, можно назвать „энергетическим катализом в разряде".

Электрическая активация ртути должна приводить либо к ее возбуждению, например:

$$Hg \rightarrow Hg' - 4.8\ V$$

либо к ионизации:

$$Hg \rightarrow Hg^+ + \ominus - 10.36\ V.$$

Таким образом, следует допустить, что передача энергии разряда молекулам метана и их активация в присутствии ртутного пара совершается через соударение молекул метана с возбужденными или ионизированными атомами ртути. Можно предположить, что результатом этого соударения является интенсивное возбуждение колебательных уровней в молекуле метана, приводящее в пределе к ее диссоциации на свободные радикалы, например:

$$CH_4 \rightarrow CH_3 + H - 48\ V$$
$$CH_3 \rightarrow CH_2 + H \text{ и т. д.}$$

Дальнейшая рекомбинация этих радикалов уже легко приводит к продуктам крекинга: этилену и ацетилену.

Близость энергии резонансной линии ртути и энергия связи атомов водорода в метане делает энергетически возможным такой путь распада метана, который, как легко видеть, аналогичен фотодиссоциации водорода в опытах Карио и Франка. Энергетическая выгодность подобного способа диссоциации метана посредством ударов второго рода сравнительно с прямой диссоциацией через электронный толчек очевидна, так как этот последний путь

$$CH_4 \rightarrow CH_3^+ + H$$

требует значительно большей затраты энергии — 15.5 V. Другой весьма вероятный путь передачи энергии от ртути к метану заключается в диссоциации молекул CH_4 при столкновении с ионами ртути; этот процесс, во всяком случае, возможный с точки зрения закона сохранения количества движения, также должен приводить к сильному снижению энергетических расходов при крекинге вследствие значительно большей вероятности ионизации и заметно меньшего ионизационного потенциала ртути (10.36 V) сравнительно с метаном (14.5 V).

Сектор катализа Института азота.
Лаборатория неорганического катализа
Московского государственного университета.

Поступило
14 II 1935.

CHEMIE

KATALYTISCHER EINFLUSS DES QUECKSILBERDAMPFES AUF DAS KRACKEN VON METHAN BEI GLIMMENTLADUNG

Von N. I. KOBOZEV, S. S. VASILJEV und E. E. HALBRAICH

(*Vorgelegt von E. V. Brizke, Mitglied der Akademie, d. 14. II. 1935*)

In der voliegenden Arbeit wird eine von uns festgestellte Erscheinung beschrieben, welche als „energetische Katalyse" bei Entladung bezeichnet werden kann. Diese Erscheinung besteht in der Aktivierung des Krackens von Methan zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch Quecksilber.

Das elektrische Kracken des Methans, welches in einer Reihe von Arbeiten von Fischer, Paters u. a. beschrieben worden ist, hat eine grosse technologische Bedeutung als eine der aussichtsreichsten Methoden zur Gewinnung von Azetylen; im Zusammenhang damit ist der beobachtete Effekt auch von grossem praktischem Interesse.

Bezüglich des Einflusses, den die Beschaffenheit der Elektroden auf das Kracken von Methan bei Glimmentladung ausübt, stellten wir bei der Untersuchung fest, dass, während Elektroden aus Aluminium, Kupfer, Zink, Blei und Eisen sich praktisch gleich verhalten, indem sie unter gewissen Bedingungen nur geringe (ca. 1.5%) Azetylen- und Äthylenausbeuten liefern, die Quecksilberelektrode eine stark spezifische Wirkung zeigt: bei der Quecksiberelektrode steigt unter denselben Bedingungen die Ausbeute der ungesättigten Kohlenwasserstoffe auf 5.2%; bringt man in die Zone der Entladung Quecksilber-Zwischenelektroden, oder erwärmt man die Quecksilberelektroden, so wird die Ausbeute der ungesättigten Kohlenwasserstoffe auf 14% gebracht, wobei der Gesamtkracking bis auf das 8-fache, der nützliche bis auf das doppelte, und der relative Azetylengehalt der Krackprodukte bis auf das 3-fache gesteigert wird. Durch Auflösen von Natrium in Quecksilber wird die Wirkung desselben völlig gehemmt. Diese Versuche sind in Tabelle 1 (S. 237) wiedergegeben.

Die Entladung wurde von einer Induktionsspule (mit einem Wehnelt'schen Unterbrecher) gespeist, die einen pulsierenden Gleichstrom im Entladungsrohr generierte. Die Geschwindigkeit betrug 20 l/St., der Abstand zwischen den Elektroden 20 cm, der Druck 100 mm, die Stromstärke 12—15 mA, der Durchmesser des Rohres 20 cm.

Es bedeuten hier:

$$\Delta \text{ — Gesamtleistung des Krackens} = \frac{\text{Menge des zersetzten Methans}}{\text{Ursprüngliche Methanmenge}} \times 10^{\prime},$$

$$\sigma \text{ — Nutzeffekt des Krackens} \frac{\text{verdoppelte Menge der gebildeten ungesättigten Kohlenwasserstoffe}}{\text{Menge des zersetzten Methans}} \times 100,$$

$$\delta \text{ — Ausbeute des Azetylens} = \frac{\text{Menge des Azetylens}}{\text{Gesamtmenge der ungesättigten Kohlenwasserstoffe}} \times 100,$$

p — Prozentgehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen in den Abgasen.

Die eingehende Untersuchung des festgestellten Effekts zeigte, dass die spezifische Wirkung des Quecksilbers nicht irgendwelchen elektrischen oder katalytischen Eigenschaften der Quecksilberelektroden selbst zugeschrieben werden darf, sondern von den Quecksilberdämpfen herrührt, die von den durch die Entladung erwärmten Elektroden in die Entladungszone geraten sind.

Solche Versuche wurden in einem besonderen Röhrchen (S. 239) vorgenommen, welches die Einführung verschiedener Mengen Quecksilberdampf in die Entladungszone

durch entsprechende Veränderung der Temperatur im Behälter mit Quecksilber ermöglichte. Die Versuche wurden bei Wechselstromentladung (von einem Hochspannungstransformator) zwischen Eisenelektroden ausgeführt. Während des Versuches wurden unmittelbar im Hochspannungskreise die elektrischen Charakteristiken der Entladung gemessen, und zwar die Stromstärke, die Spannungen, die Phasenverschiebung, die Leistungsfähigkeit. Die Messungen wurden mit einem Milliampermeter, einem Voltmeter und einem Wattmeter vorgenommen, die durch einen induktionsfreien Differentialrheostaten mit einem Widerstand bis 4.5 Mill. Ω in den Sekundärkreis eingeschaltet wurden.

Diese Messungen gestatteten den Einfluss des Quecksilberdampfes auf die energetische Ausbeute der ungesättigten Kohlenwasserstoffe festzustellen und zugleich nachzuweisen, dass der Einfluss des Quecksilberdampfes nicht irgend welchen Veränderungen der elektrischen Parameter der Entladung (Spannungs- oder Phasenverschiebung) zugeschrieben werden darf.

Einige typische Versuche über den Einfluss des Quecksilberdampfes auf den Krackprozess sind in Tabelle 2 (S. 238) wiedergegeben.

Der Druck in den Versuchen schwankte zwischen 100 und 136 mm.

In der Tabelle bedeuten p' — Prozentgehalt der Abgase an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, multipliziert mit der Ausdehnung; E — Energieverbrauch in kWh pro 1 cm³ ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, aktiviert die Einführung von Quecksilberdampf den Krackprozess in scharf ausgesprochener Weise, den Energieverbrauch bei Gewinnung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe stark (bis auf das 2.5-fache) herabsetzend. Besonders muss Versuch № 78 erwähnt werden, in welchem die Einführung von Quecksilberdampfes ermöglichte, die Ausbeute der ungesättigten Kohlenwasserstoffe auf 17% zu bringen, und zwar bei einem Energieaufwande von 16 kWh/m³ und einem Nutzeffekt des Krackprozesses in der Höhe von 92%. In den Versuchen von Paters entsprachen einem derartigen Energieverbrauch nur 7% ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Es sei auch auf Versuch № 81 mit kalter Quecksilberelektrode hingewiesen, die gar keine positive Wirkung ergab.

Die Abhängigkeit der Wirkung des Quecksilberdampfes von seiner Konzentration ist in Tabelle 3 (S. 239) veranschaulicht. In dieser Tabelle bedeutet π die Tension des gesättigten Dampfes und θ — die Zunahme der Menge von ungesättigten Kohlenwasserstoffen in l/kWh in Gegenwart von Quecksilberdampf.

Die praktische Beständigkeit des Verhältnisses θ/π bedeutet, dass zwischen der aktivierenden Wirkung des Quecksilberdampfes und seiner Konzentration eine Proportionalität besteht, die sich bis auf Partialdrucke erstreckt, welche von der Grössenordnung des Partialdrucks des Methans selbst sind.* Diese Tatsache ist für die Klarlegung des Mechanismus der durch Quecksilberdampf erzeugten aktivierenden Wirkung von grundlegender Bedeutung. Und in der Tat muss die Einführung von Quecksilberdampf eine Umverteilung der Entladungsenergie hervorrufen, welche sich nun zwischen der elektrischen Aktivierung des Quecksilbers und des Methans proportional der Konzentration eines jeden Komponenten und der Wahrscheinlichkeit seiner Aktivierung verteilen wird. Somit wird bei Annäherung der Konzentration des Quecksilbers an die des Methans ein bedeutender Teil der Entladungsenergie auf die elektrische Aktivierung (Erregung oder Ionisation) der Quecksilberatome verwendet, und zwar auf Kosten der Herabsetzung der analogen Aktivierung des Methans. Die Energiemenge, die von dem Quecksilberdampfe während der Entladung aufgenommen wird, muss gross genug sein, da die Wahrscheinlichkeit von

* Die wahre Konzentration des Quecksilberdampfes war zwar in der Entladungszone etwas kleiner, jedoch proportional dem Drucke des gesättigten Dampfes.

Erregung und Ionisierung beim Elektronenprall für Quecksilberdampf weit grösser ist als für andere Gase. Es ist leicht zu ersehen, dass wenn die Energie, die auf die elektrische Aktivierung des Quecksilbers verwendet wird, letzten Endes nicht für eine Erregung des Methans nutzbar gemacht würde, das Quecksilber keine Zunahme, sondern eine starke Abnahme der Ausbeuten (pro Volumeneinheit und pro Einheit der elektrischen Energie) an ungesättigten Verbindungen hervorrufen müsste.

Hieraus folgt, dass das Quecksilber seine Energie den Methanmolekülen übergibt, wobei ein solches Verfahren zu deren Aktivierung sich energetisch offenbar ausgiebiger erweist als die unmittelbare elektrische Aktivierung. Diese Erscheinung, die formell der photokatalytischen Dissoziation des Wasserstoffs in Gegenwart von Quecksilberdämpfen analog ist, kann man als „energetische Katalyse bei Entladung“ bezeichnen.

Die elektrische Aktivierung des Quecksilbers muss entweder zu dessen Erregung führen, z. B.:

$$Hg \rightarrow Hg' - 4.8 \text{ V},$$

oder zur Ionisierung:

$$Hg \rightarrow Hg^{+} + \theta - 10.36 \text{ V}.$$

Es muss demnach angenommen werden, dass die Übertragung der Entladungsenergie auf die Methanmoleküle, wie auch die Aktivierung derselben in Gegenwart von Quecksilberdämpfen, durch Zusammenprall der Methanmoleküle mit den erregten oder ionisierten Quecksilberatomen geschieht. Es ist anzunehmen, dass als Folge dieses Zusammenpralls sich eine intensive Erregung der Schwingungsniveaus im Methanmolekül ergibt, die im Grenzfall zu einer Dissoziation des Methanmoleküls in freie Radikale führt, z. B.:

$$CH_4 \rightarrow CH_3 + H - 4.8 \text{ V}.$$
$$CH_3 \rightarrow CH_2 + H - \text{usw}.$$

Die weitere Rekombination dieser Radikale führt schon leicht zu den Produkten des Krackens — Äthylen und Azetylen.

Da die Energie der Resonanzlinie des Quecksilbers der Bindungsenergie der Wasserstoffatome im Methan nahekommt, so ist energetisch ein Methanzerfall möglich, der — wie leicht ersichtlich — der Photodissoziation des Wasserstoffs in den Versuchen von Cario und Franck analog ist. Das energetisch Vorteilhafte eines solchen Dissoziationsverfahrens des Methans durch Stösse zweiter Art im Vergleich zur direkten Dissoziation durch Elektronenprall ist offenbar, da letzterer Weg

$$CH_2 \rightarrow CH_3^{+} + H$$

einen beträchtlich grösseren Energieaufwand (15.5V) erfordert. Die andere recht wahrscheinliche Übertragungsmöglichkeit der Energie von Quecksilber zum Methan besteht in der Dissoziation der CH_4-Moleküle beim Zusammenstoss derselben mit den Quecksilberionen. Dieser Prozess, welcher vom Standpunkte des Gesetzes der Erhaltung der Bewegungsmenge möglich ist, muss ebenfalls zu einer starken Herabsetzung des Energieverbrauchs beim Kracken führen, und zwar infolge der bedeutend grösseren Wahrscheinlichkeit einer Ionisation des Quecksilberdampfes einerseits, und des merklich geringeren Ionisierungspotentials (10.36 V) desselben im Verhältnis zu Methan (14.5 V) andererseits.

Stickstoff-Institut. Laboratorium für anorganische Katalyse der Universität Moskau.

Eingegangen d. 14. II. 1935.

ХИМИЯ

В. В. ЧЕЛИНЦЕВ

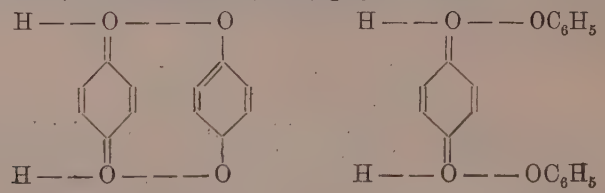
член-корреспондент Академии Наук СССР

ОКСОНИЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

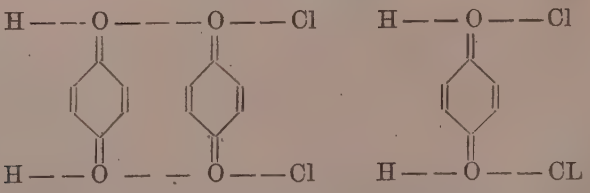
АЦИДНЫЕ ХИНОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ И ИХ ХЛОРИРОВАНИЕ И БРОМИРОВАНИЕ

Подобно многим другим кислородным органическим соединениям, как-то спиртам, простым и сложным эфирам, а в особенности альдегидам и кетонам, простейший хинон $C_6H_4O_2$ хорошо растворяется в крепкой соляной кислоте, образуя при этом несколько стадий с очень характерными яркими окрасками.

В первую очередь, при прибавлении нескольких капель соляной кислоты крепостью в 36%, желтые кристаллы хинона окрашиваются в темный, почти черный цвет, образуя вещества, близкие по окраске к хингидрону с гидрохиноном; затем, при прибавлении бо́льшего количества соляной кислоты, окраска меняется, приобретая красный цвет, приближающийся к цвету комплексов хинона с фенолом. По нашему мнению, хингидроны с гидрохиноном и простейшим фенолом являются оксониевыми комплексами: первый с закрытой комплексной кольцевой структурой (темносинего цвета), второй — фенохинон, содержащий две молекулы простейшего фенола с открытой комплексной группировкой (красного цвета), что соответствует формулам

I 

В полном согласии с этими группировками находятся и полученные нами (при действии хлористого водорода) комплексы хинона, которые при малом количестве HCl образуют, видимо, системы с замкнутой кольцевой структурой, переходящей при большем количестве HCl в более простые оксониевые комплексы с открытой комплексной группировкой, что соответствует типам: или вышеописанным хингидронным, но с хлором в ядре, или, как мы полагаем, возможно, хлоргидридным оксониевым комплексам вида:

II 

При дальнейшем прибавлении крепкой соляной кислоты, например до соотношения на 1/100 г/мол. хинона, т. е. на 1.08 г около 13.5 см³ крепкой соляной кислоты в 36%, указанные комплексы легко растворяются, образуя очень подвижный раствор желтоватого цвета.

Эти оригинальные растворы, происхождение которых можно объяснить только образованием или хлорхингидронных комплексов или указанных оксониевых комплексов, могут служить для самых разнообразных реакций с хинонами, из которых мы в первую очередь рассмотрели реакции хлорирования и бромирования.

Хлорирование хинона свободным хлором в растворе крепкой соляной кислоты на холоду довольно быстро ведет к выпадению кристаллического продукта светложелтого цвета, который после промывания дестиллированной водой и высушивания на пористой пластинке плавится при 147° (с разложением).

Анализ I продукта на Cl

Навеска 0.3151; после нагревания с металлическим Na в керосине со спиртом вещество растворялось в 500 см³ дестиллированной воды.

Хлор определялся титрованием $AgNO_3$ титра 0.1491.

На 25 см³ раствора вещества пошло 2.0 см³ реагента, что дает 39.53% Cl.

Теория для $C_6H_4O_2 \cdot Cl_2$ — 39.60%.

Если полученный продукт хлорировать дальше до предела, то получается новое вещество золотисто-желтого цвета, кристаллы которого плавятся при 226° (с разложением).

Анализ II продукта на Cl

Навеска 0.1860; после нагревания с металлическим Na в керосине со спиртом вещество растворялось в 500 см³ дестиллированной воды.

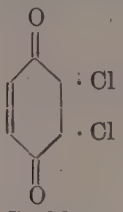
Хлор определялся титрованием с $AgNO_3$ титра 0.01491.

На 25 см³ растворенного вещества пошло 1.7 см³ реагента, что дает 56.98% Cl.

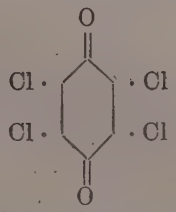
Теория для $C_6H_4O_2 \cdot Cl_4$ — 57.00%.

Полученные продукты хлорирования соответствуют формулам следующих продуктов присоединения:

III



2,3-Dichlore-cyclohexendion (p)



2,3,5,6-Tétrachlore-cyclohexandion (p)

Бромирование как в растворе HCl, так и в растворе HBr свободным бромом при отвешенном количестве брома 2 атома на 1 г/мол. хинона ведет к получению соответствующего дибромида с температурой плавления 85°; при избытке брома и некотором нагревании получается тетрабромид. Первый — светложелтый продукт; второй яркожелтый с температурой плавления 170°.

Анализ I продукта на Br

Навеска 0.2798; после нагрева с металлическим Na в керосине со спиртом вещество растворялось в 500 см³ дестиллированной воды.

Бром определялся титрованием с $AgNO_3$ титра 0.01464.

На 50 см³ растворенного вещества пошло 2.4 см³ реагента, что дает 60.00% Br.

Теория для $C_6H_4O_2Br_2$ — 59.70%.

Анализ II продукта на Br

Навеска 0.1600; после нагревания с металлическим Na в керосине со спиртом вещество растворялось в 500 см³ дестиллированной воды.

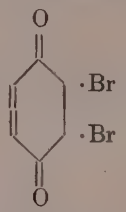
Бром определялся титрованием с $AgNO_3$ титра 0.00385.

На 50 см³ растворенного вещества пошло 6.6 см³ реагента, что дает 74.80% Br.

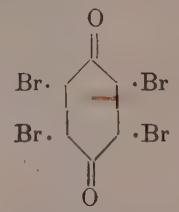
Теория для $C_6H_4O_2 \cdot Br_4$ — 74.76%.

Полученные продукты бромирования соответствуют формулам следующих продуктов присоединения.

IV



2,3-Dibromecyclohexendion (p)



2,3,5,6-Tétrabromecyclohexandion (p)

Таким образом, если при действии галоидоводородных кислот и образуются галоидо-гидрохинонные продукты, то под влиянием свободных галоидов они, видимо, обратно превращаются в хинонные продукты.

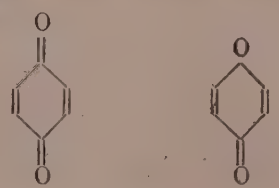
В одной из прежних наших работ (¹) мы показали, что *p*-хинон дает довольно энергично комплекс и с C_2H_5OMgJ, что сопровождается, даже при отношении хинона на C_2H_5OMgJ равным 1:1, таким термическим эффектом, который несколько превосходит даже эффект образования соответствующего комплекса диметилпирона.

Теплоты образования указанных двух оксониевых комплексов выражаются следующими величинами:

Хинон	11.32 Cal.
Диметилпирон	10.69 Cal.

По формулам этих соединений видно, что их кетонные функции должны быть по своему характеру и, следовательно, по напряжению высших валентностей их кислородного атома очень близки друг к другу, чем, как мы думаем, и объясняется близость термических эффектов образования ими комплексов:

V



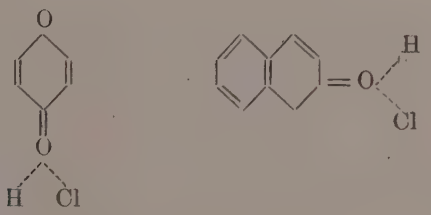
По всем нашим термохимическим определениям (2) совершенно ясно, что карбонильный кислород обладает гораздо большим напряжением высших валентностей, чем эфирный кислород. Это можно видеть, например, из следующих сопоставлений термических эффектов с тем же самым C_2H_5OMgJ:

Карбонильные комплексы	Эфирные комплексы
$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ — 15.53 Cal.	$C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$ — 0 Cal.
$C_6C_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$ — 13.20 Cal.	$C_6H_5 \cdot C_6H_5$ — 0 Cal.

На основании всего этого, а также и прямых опытов с фураном, в котором имеется только один эфирный кислород мы вывели заключение что в диметилпироне, равно как в кумарине, наиболее активными в смысле образования оксониевых комплексов являются именно карбонильные кислородные атомы, а вовсе не эфирные.

Для комплексов с HCl этих соединений, напоминающих своими кетогруппами хиноны, мы считаем единственно правильными следующие формулы:

VI



Вот почему мы не согласны с Мервейном и Майер-Гюзером (3), с одной стороны, и Госвами и Шакраварти (4), с другой стороны, когда эти авторы дают для указанных комплексов формулы с HCl при эфирных атомах кислорода.

Эти же соображения делают совершенно неприемлемой старую формулу для хинонов Грэбе, которая до сего времени все еще приводится некоторыми авторами и в новейших руководствах; эта формула предполагает в хинонах „эфирообразные“ кислородные атомы, тогда как по силе образования оксониевых комплексов и по термическим эффектам, даваемым хинонами, их, несомненно, следует рассматривать только как соединения с карбонильными кислородными атомами.

Мы полагаем, что ацидные комплексы хинонов, растворимые в соляной кислоте, позволят нам дальше перейти и к разным другим превращениям хинонов. Исследования продолжаются.

Поступило
19 I 1935.

COMPOSÉS OXONIENS

COMPLEXES ACIDIQUES DES CHINONES ET LEUR CHLORINATION ET BROMURATION

Par V. V. ČELINCEV (TSCHELINZEFF), membre correspondant de l'Académie

Pareillement à beaucoup de composés organiques d'oxygène, tels que: les alcools, éthers, éthers-sels et surtout les aldéhydes et cétones, le simple chinone, $C_6H_4O_2$, se dissout bien dans l'acide chlorhydrique concentré, en formant quelques stades aux couleurs vives très caractéristiques.

En ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique de 36% aux cristaux jaunes de chinone nous obtenons d'abord des composés d'une teinte foncée, presque noire; ces substances se rapprochent par leur couleur à chinhydrone avec le hydrochinone dans sa composition. Ensuite après l'addition d'une quantité plus grande d'acide chlorhydrique la couleur change et prend une nuance rouge ressemblant alors à la teinte d'un complexe de chinone avec phénol. En se basant sur la force des valences supérieures de l'oxygène des chinones, déjà démontré par nous, avant nous considérons que les chinhydrones avec le hydrochinone et avec le simple phénol sont des composés oxoniens — le premier d'une structure annulaire complexe fermée d'une couleur bleue foncée, le second — phénochinone, contenant deux molécules du simple phénol avec un groupement complexe ouvert (couleur rouge), correspondant aux formules I, v. p. 244.

En concordance avec ces groupements se trouvent les complexes chinone-chlorhydrogéniques, obtenus par nous, formant avec une petite quantité d'HCl des systèmes à ce qu'il paraît d'une structure annulaire fermée; lorsqu'on augmente la quantité d'HCl ces systémes se transformant en des complexes oxoinens plus simples avec un groupement complexe ouvert, ce qui correspond aux types: chlorhydroniques ou aux chlorhydriques oxoniens de la forme suivante (II, v. p. 244).

En ajoutant encore de l'acide chlohydrique concentré par exemple jusqu'à la concentration: sur 0.01 g mol., c'est-à-dire sur 1.08 g de chinone environ 13.5 cm³ d'acide chlorhydrique de 36% les susdits complexes se dissolvent alors sans peine, en formant une solution jaunâtre très mobile.

Ces solutions originales, dont la provenance ne peut être expliquée que par la formation des complexes chlorhydroniques ou oxoniens signalés, peuvent servir aux reactions les plus différentes avec les chinones, dont nous avons déjà éxaminé les réactions de chlorination et de bromuration.

La chlorination à froid du chinone par le chlore libre, dans une solution d'acide chlorhydrique concentré, amène rapidement une précipitation du produit cristallisé à couleur jaune-pâle, qui après le lavage par l'eau distillée et l'essorage sur une plaque poreuse, est fusible à 147° (avec décomposition).

Analyse du 1-er produit sur Cl

Quantité 0.3151; après un échauffement avec du sodium métallique dans du kérosène avec de l'alcool, la substance fut dissoute dans 500 cm³ d'eau distillée.

On dosa le chlore par un titrage avec $AgNO_3$ de titre 0.01491.

Sur 25 cm³ de solution de la substance il fallait prendre 2.0 cm³ de réactif, ce qui fournit 39.53% de chlore.

La théorie pour $C_6H_4O_2 \cdot Cl_2$ est 39.60%.

Lorsque le produit obtenu est soumis à une chloruration subséquente, il en résulte une nouvelle substance d'une couleur jaune dorée, dont les cristaux se fondent à 226° (en se décomposant).

Analyse du 2-ème produit sur Cl

Quantité 0.1860; après un échauffement avec du sodium métallique dans du kérosène avec de l'alcool, la substance fut dissoute en 500 cm³ d'eau distillée.

On dosa le chlore par un titrage avec $AgNO_3$ de titre 0.0149. Sur 25 cm³ de solution de la substance il fallait prendre 1.7 cm³ de réactif, ce qui fournit 56.98% de chlore.

La théorie pour $C_6H_4O_2 \cdot Cl_4$ est 57.00%.

Les produits de chlorination obtenus correspondent aux formules des produits d'addition suivantes (III, v. p. 245).

La bromuration par le brome libre comme dans la solution HCl ainsi dans la solution HBr, à une quantité de brome pesée (2 at. sur 1 g mol. de chinone) amène l'obtention d'un dibromide correspondant à couleur jaunâtre (fond à 85°); à l'excès de brome et à un certain échauffement il en résulte un tétrabromide d'une couleur jaune vif (fond à 170°).

Analyse du 1-er produit sur Br

Quantité 0.2798; après un échauffement avec du sodium métallique dans du kérosène avec de l'alcool, la substance fut dissoute en 500 cm³ d'eau distillée.

On dosa le brome par un titrage aves $AgNO_3$ de titre 0.01464.

Sur 50 cm³ de solution de la substance il fallait prendre 2.4 cm³ de réactif, ce que fournit 60.00% de brome.

La théorie pour $C_6H_4O_2 \cdot Br_2$ est 59.70%.

Analyse du 2-ème produit sur Br

Quantité 0.1600; après un échauffement avec du sodium métallique dans du kérosène avec de l'alcool, la substance fut dissoute en 500 cm³ d'eau distillée.

On dosa le brome par un titrage avec $AgNO_3$ de titre 0.00385.

Sur 50 cm³ de solution de la substance il fallait prendre 6.6 cm³ de réactif, ce qui fournit 74.80% de brome.

La théorie pour $C_6H_4O_2 \cdot Br_2$ est 74.76%.

Les produits de bromuration obtenus correspondent aux formules des produit d'addition suivantes (IV, v. p. 246).

Ainsi lorsque par l'action des acides haloidhydriques il se forme les produits haloidhydrochinoniques, alors sous l'influence des haloides libres il se transforment semble-t-il de nouveau dans les produits de chinoniques.

Dans un de nos travaux précédents nous avons signalé que p-chinone produit assez énergiquement un complexe avec C_2H_5OMgJ, ce qui est accompagné (même quand le rapport entre le chinone et C_2H_5OMgJ est 1:1) d'un

effet thermique, surpassant même un pen l'effet de la formation du complexe correspondant du diméthylpyrone.

Les chaleurs de la formation de deux complexes oxoniens signalés s'expriment par les valeurs suivantes:

Chinone . . . . . 11.32 Cal.
Diméthylpyrone . . . . . 10.69 Cal.

Les formules de ces composés montrent, que leurs fonction cétonniques, d'après leur caractère et par suite d'après la tension des valences supérieures de leur atome d'oxygène doivent être très proches, ce qui à notre avis pourrait expliquer la proximité des effets thermiques de la formation des complexes (V, v. p. 246).

D'après tous nos dosages thermochimiques (2) il est évident, que l'oxygène carbonyliqne possède une beaucoup plus grande tension des valences supérieures que l'oxygène éthéré. On peut le voir par exemple, daprès les comparaisons suivantes, des effets thermiques avec le même C_2H_5OMgJ:

Complexes carbonyliqués	Complexes éthérés
$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ — 15.53 Cal.	$C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$ — 0 Cal.
$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$ — 13.20 Cal.	$C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5$ — 0 Cal.

Ces données, ainsi que les essais directes avec le furane ne possédant qu'un atome éthéré d'oxygène, nous autorisent à conclure, que dans le diméthylpyrone, ainsi que dans le cumarine, les atomes les plus actifs dans la formation des complexes oxoniens sont justement les atomes d'oxygène carbonyliques, mais pas du tout les atomes éthérés.

Pour les complexes avec HCl de ces composés, qui par leurs cétogroupes rappellent les chinones, nous estimons les formules suivantes comme uniquement exactes (VI, v. p. 247).

Aussi ne sommes-nous pas d'accord avec H. Meerwein et H. Maier-Hüser (3) d'une part et avec M. Goswami et A. Chakrawarti (4) d'autre part, sous le rapport de la désignation des formules pour les susdits complexes, avec le placement d'HCl aux atomes éthérés d'oxygène.

Les mêmes considérations rendent tout à fait impossible l'ancienne formule de Grèbe pour les chinones, citée encore actuellement par quelques auteurs même dans de nouveaux manuels; cette formule présume dans les chinones des atomes d'oxygène du type des éthers, tandis que d'après la formation des complexes oxoniens et d'après les effets thermiques, provoqués par les chinones, on doit les considérer certainement seulement comme des composés avec des atomes carbonyliques d'oxygène.

Nous supposons que les complexes acidiques d'acides des chinones dissolubles dans l'acide chlorhydrique nous autorisent de passer aux différentes autres transformations des chinones.

Manuscrit reçu
le 19. I. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITTÉRATURE CITÉE

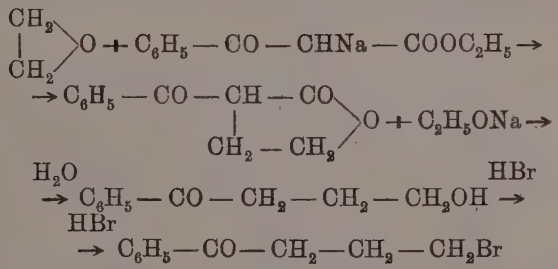
1 W. Tschelinzeff, Bull. Soc. Chim. Fr. (4), **35**, 741 (1924). 2 W. Tschelinzeff, Bull. Soc. Chim. Fr. (4), **37**, 176 (1925). 3 H. Meerwein u. H. Maier-Hüser, Journ. pr. Ch., **134**, 51 (1932). 4 M. Goswami et A. Chakrawarti, Journ. Ind. Chem. Soc., **9**, 599 (1932).

Г. В. ЧЕЛИНЦЕВ и Е. Д. ОСЕТРОВА

ОБ α-БЕНЗОИЛБУТИРОЛАКТОНЕ, γ-БЕНЗОИЛПРОПИЛОВОМ СПИРТЕ И γ-БЕНЗОИЛПРОПИЛБРОМИДЕ

(*Представлено академиком А. Е. Фаворским 17 III 1935*)

Опыт конденсации окиси этилена с натрацетоуксусным эфиром привел нас к нахождению прекрасного способа получения α-ацетобутиролактона и ацетопропилового спирта (1). Последний явился весьма ценным сырьем для синтеза антималярийных препаратов „Атебрина“ (2) и „Плазмохина“ (3). Интересными материалами для различных синтезов могут служить также α-бензоилбутиролактон, бензоилпропиловый спирт и бензоилпропилбромид. Эти вещества нам удалось легко получить путем конденсации окиси этилена с натрбензоилуксусным эфиром по схеме:



Два последних вещества были получены ранее из 1-бензоилциклопропанкарбоновой кислоты (1) длительным кипячением ее с водой (4) или длительным стоянием с дымящей бромистоводородной кислотой (5). Примененный нами способ отличается большой простотой, лучшими выходами и качеством продуктов. Мы считаем возможным рекомендовать его в качестве способа получения этих веществ.

2-бензоилбутиролактон

Натрбензоилуксусный эфир был получен прибавлением 34 г бензоилуксусного эфира к спиртовому раствору этилата натрия, приготовленного из 90 см³ абс. спирта и 4.5 г натрия. К охлажденному до комнатной температуры раствору добавлено 9 г окиси этилена, растворенной в 10 см³ спирта, и смесь оставлена стоять на 4 дня.

Уже через 30 минут начал выпадать осадок, и к концу реакции весь раствор заполнен белой кристалличеикой массой натрового производного. Кристаллы отсосаны, промыты сухим эфиром, растворены в воде, раствор обработан уксусной кислотой, выпавшее светложелтое масло извлечено эфиром, эфирный раствор промыт содой, высушен безводным сернокислым натрием, эфир отогнан; в остатке густое масло, частью кристаллизующееся. Продукт перегнан в вакууме при 8 мм: при 145—155° перегоняется не вошедший в реакцию бензоилуксусный эфир — 12 г. Затем при 193—195° перегоняется лактон. Выход 8.6 г—40% на вошедший в реакцию бензоилуксусный эфир. Перегнанный лактон застывает в белую кристаллистическую массу и имеет температуру плавления 50—51°; трудно растворим в эфире, легко в спирте.

Анализ

Навеска 0.1153; получено: CO_2 — 0.2934; H_2O — 0.0562

найдено: C — 69.40%; H — 5.45%; вычислено для $C_{11}H_{10}O_3$: C — 69.47%; H — 5.26%.

Бензоилпропиловый спирт

10 г лактона размешано в 100 г 10% раствора поташа, и смесь кипятилась с обратным холодильником 2—3 часа. К раствору добавлен поташ, и продукт извлечен эфиром. Эфирный раствор высушен сернокислым натрием, эфир отогнан, остаток перегнан в вакууме. Температура кипения при 10 мм 165—166°. Получено 6.7 г — 78% теории. Через некоторое время вещество застывает в белую кристаллическую массу, температура плавления 32—33° (описано ранее как масло). Бензоилпропиловый спирт нерастворим в воде, смешивается со спиртом и эфиром, имеет приятный запах, напоминающий черемуху.

Анализ

Навеска 0.1570; получено: CO_2 — 0.4208; H_2O — 0.1041
найдено: C — 73.10%; H — 7.36%; вычислено для $C_{10}H_{12}O_2$:
C — 73.17%; H — 7.31%

Бензоилпропилбромид

4 г бензоилпропилового спирта растворено в 15 см³ 48% бромистоводородной кислоты. После получасового нагревания на водяной бане выпадает масло. Смесь разбавлена водой, обработана эфиром, эфирный раствор высушен хлористым кальцием, эфир отогнан, в остатке подвижная жидкость, застывающая в кристаллическую массу с температурой плавления 36°. Выход 5.25 г — 96% теоретического.

Лаборатория по исследованию и синтезу
растительных и животных продуктов.
Академия Наук СССР. Москва.

Поступило
17 III 1935.

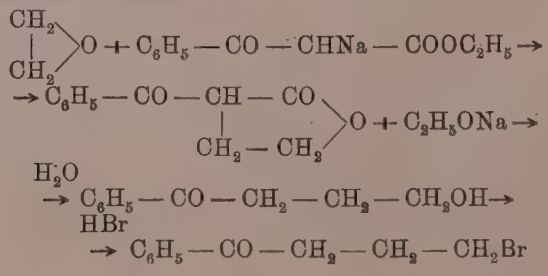
CHEMIE

ÜBER α-BENZOYLBUTYROLAKTON, γ-BENZOYLPROPYLALKOHOL UND γ-BENZOYLPROPYLBROMID

Von G. V. ČELINCEV und E. D OSETROVA

(*Vorgelegt von A. E. Favorskij, Mitglied der Akademie, d. 17. III. 1935*)

Der Versuch einer Kondensation von Äthylenoxyd mit Natrazetoessigäther hat uns zur Entdeckung eines ausgezeichneten Verfahrens zur Gewinnung des α-Azetobutyrolaktons und des Azetopropylalkohols (1) geführt. Der letztere hat sich als wertvoller Rohstoff für die Synthese von Antimalariapräparaten, nämlich des „Atebrins“ (2) und des „Plasmochins“ (3) erwiesen. Als interessante Materialien für verschiedene Synthesen können auch das α-Butyrolakton, der Benzoylpropylalkohol und das Benzoylpropylbromid dienen. Es ist uns gelungen diese Stoffe leicht auf dem Wege der Kondensation von Äthylenoxyd mit Natriumbenzoylessigäther darzustellen nach dem Schema



Die beiden letzten Stoffe sind schon früher aus der 1-Benzoylzyklopropankarbonsäure (1) gewonnen worden, indem man diese Säure längere Zeit mit Wasser kochte (4) oder dauernd mit rauchender Bromwasserstoffsäure stehen liess (5). Das von uns angewandte Verfahren zeichnet sich durch grosse Einfachheit aus und führt zu einer grösseren Ausbeute und besserer Qualität der Produkte.

Das 2-Benzoylbutyrolakton

Der Natriumbenzoylessigäther wurde gewonnen, indem man 34 g Benzoylessigäther zu einer Alkohollösung von Natriumäthylat, das aus 90 cm^3 absoluten Alkohols und 4.5 g Natrium hergestellt worden war, hinzufügte. Die Lösung wurde bis zur Zimmertemperatur abgekühlt und dann fügte man 9 g Äthylenoxyd, das in 10 cm^3 Alkohol gelöst war, hinzu. Die Mischung liess man 4 Tage lang stehen.

Schon nach 30 Minuten zeigte sich ein Niederschlag, und am Ende der Reaktion war die ganze Lösung mit einer weissen kristallinischen Masse von Natriumderivat angefüllt. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit trokkenem Äther gewaschen und in Wasser aufgelöst. Die Lösung wurde mit Essigsäure behandelt, das dabei gefällte hellgelbe Öl mit Äther ausgezogen, die Ätherlösung mit Soda gewaschen, mit wasserfreiem schwefelsaurem Natrium getrocknet, der Äther abgetrieben. Im Ergebnis wurde ein dickflüssiges Öl erhalten, das sich teilweise kristallisierte. Das Produkt wurde im Vakuum bei 8 mm destilliert; bei 145—155° wurde der an der Reaktion nicht beteiligte Benzoylessigäther destilliert — 12 g. Sodann bei 193—195° wird das Lakton destilliert. Die Ausbeute beträgt 8.6 g — 40% von dem an der Reaktion beteiligten Benzoylessigäther.

Analyse

Einwage 0.1153; erhalten: CO_2 — 0.2934; H_2O — 0.0562
gefunden: C — 69.40%; H — 5.45%; berechnet für $C_{11}H_{10}O_3$: C — 69.47%; H — 5.26%

Benzoylpropylalkohol

10 g Lakton wurden mit 100 g 10%-ger Pottaschlösung gemischt. und die Mischung mit Rücklaufkühler 2—3 Stunden gekocht. Zur Lösung wurde Pottasche hinzugefügt und das Produkt mit Äther ausgezogen. Die Ätherlösung wurde mit schwefelsaurem Natrium getrocknet, der Äther abgetrieben, der Rest im Vakuum destilliert. Siedetemperatur bei 10 mm: 165—166°. Erhalten 6.7 g — 78% der Theoretischen Ausbeute. Nach einiger Zeit erkaltet der Stoff zu einer weissen kristallinischen Masse, Schmelztemperatur: 32—33° (früher als Öl beschrieben). Der Benzoylpropylalkohol ist in Wasser nicht löslich, vermischt sich mit Alkohol und Äther, hat einen angenehmen an Faulbaumblüten erinnernden Geruch.

Analyse

Einwage 0.1570; erhalten: CO_2 — 0.4208; H_2O — 0.1041
gefunden: C — 73.10%; H — 7.36%; berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$: C — 73.17%; H — 7.31%

Benzoylpropylbromid

4 g Benzoylpropylalkohol werden gelöst in 15 cm^3 48% Bromwasserstoffsäure. Nach halbstündigem Erhitzen im Wasserbad scheidet Öl aus. Die

Mischung mit Wasser verdünnt, mit Ätherlösung behandelt, mit Chlorkalzium getrocknet, der Äther abgetrieben, im Rest — eine bewegliche Flüssigkeit, die zu einer kristallinischen Masse erkaltet mit einer Schmelztemperatur von 36°. Ausbeute 5.25 g — 96% der theoretischen.

Laboratorium für Erforschung und Synthese pflanzlicher und tierischer Stoffe. Akademie der Wissenschaften der UdSSR. Moskau.

Eingegangen d. 17. III. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] ДАН, 1934, т. I, стр. 312. C. R. Acad. Sci. URSS, 1934, v. I, p. 312. [2] ИМЕН, 1934, стр. 165. Bull. Acad. Sci. URSS, 1934, p. 165. [3] ИМЕН, 1934, стр. 153. Bull. Acad. Sci. URSS, 1934, p. 153. [4] Marshall and Perkin, Soc., **59**, 887. [5] Perkin, Soc., **47**, 842.

ХИМИЯ

М. К. ДЬЯКОВА и А. В. ЛОЗОВОЙ

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ЧЕЛЯБИНСКОГО БУРОГО УГЛЯ

(*Представлено академиком Н. Д. Зелинским 3 II 1935*)

Челябинские угли относятся к старым бурым углям, стоящим на переходной грани между бурыми и каменными. Они бедны битумами ([1]), почти нацело состоят из так наз. остаточного угля, которому приписывается циклическая структура высокой степени конденсации. Судя по исследованию Штаха ([2]), молекулярные комплексы, составляющие этот остаточный уголь, содержат повышенное, в сравнении с большинством других бурых углей, количество гидроксильных групп, вероятно преимущественно фенольного характера. Последнее обстоятельство обусловило выбор катализатора и условий работы, нами примененных.

Объектом наших исследований явился челябинский бурый уголь шахты $^4/_6$, состава: влажность 15.56%; на абсолютно сухой: золы — 7.3%, летучих — 38.46%, серы общ. — 1.174%, азота — 2.05%. Элементарный состав органической массы: C — 73.14%, H — 4.85%, N — 2.21%, O + S — 19.8%.

Для исследования применялся уголь, истертый в мельчайший порошок, смешиваемый в большинстве опытов с дестиллатом первичной смолы челябинского бурого угля с темп. кип. 250—360°, образуя густую пасту (4 части угля и 3 части дестиллата). В качестве катализатора применялся MoS_3 в виде порошка (4—4.5% от веса бергинизуемого материала).

Для достижения наиболее благоприятных результатов ожижения угля — максимальных выходов жидкого горючего при минимальном твердом органическом остатке и минимальном газообразовании — мы применили метод низкотемпературного стабилизационного гидрирования, которым мы пользовались и ранее. Сущность этого метода заключается в том, что воздействием водорода при низких температурах (300—380°) в молекулах бергинизуемого материала устраняются те функциональные группы (напр., фенольные группы, двойные связи и др.), которые при более высокой температуре могли бы вызвать нежелательное течение процесса (полимеризация, коксообразование, газообразование). Лишь после того как этим приемом будут устранены причины, порождающие неблагоприятное направление процесса, возможно форсирование условий, переход от стадии стабилизационного гидрирования к деструктивному.

В соответствии с изложенным наши опыты проводились следующим образом:

Во вращающийся автоклав Бергиуса емкостью 2.56 л, обогреваемый электрической печью сопротивления, загружалось в виде пасты 200 г угля (156.66 г органического вещества, 12.34 г золы и 31 г воды), 150 г смоляного дестиллата и 15 г MoS_3, нагнетался водород, обычно до давления 100 атм., что отвечает примерно 17.5 г H_2 или ~ 5.7% от веса органического вещества; автоклав нагревался 1.5 ч. при t° 290—340° и 1.5 ч. при 340—370°, вращаясь со скоростью 60 об./мин., после чего печь выключалась, автоклав остывал, отмечалось падение давления, отбиралась проба газа для анализа (не выпуская всего газа из автоклава), израсходованный водород пополнялся свежим до прежнего давления, автоклав снова нагревался 1.5 ч. при t° 340—370° и 1.5 ч. при t° 370—390°. Опыт прекращался; после охлаждения автоклава, отбора пробы газа и подкачивания свежего водорода до 100 атм. производилось новое нагревание в течении 3 ч. при t° 390—400°. Из остывшего автоклава выпускался весь газ, одновременно через тройник отбиралась проба газа для анализа, из автоклава отгонялись легкие, кипящие до 210° продукты бергинизации, к остатку в бомбе добавлялись 500 мл бензола, и автоклав нагревался при t° 200—250°, вращаясь. По охлаждении содержимое автоклава выгружалось, последний тщательно промывался бензолом, а остатки твердых частиц удалялись со стенок протиранием взвешенной фильтровальной бумагой. Раствор жидких продуктов бергинизации в бензоле отфильтровывался от золы, катализатора и твердых углистых частиц. Твердый остаток промывался бензолом, взвешивался после высушивания при 100°. Из бензольного раствора отгонялся бензол (обычно до 180°), остаток представлял собой жидкие продукты ожижения, так наз. среднее и тяжелое масло. Исследовав бергинизацию смоляного дестиллата, добавляемого в качестве разжижающего средства, в сопоставимых условиях, мы получили возможность судить по разности о количестве и качестве продуктов бергинизации угля.

В таблице приводится химический состав и свойства бензина и керосина, полученных из смеси челябинского угля с дестиллатом первичной смолы при гидрогенизации с участием катализатора.

t° кипения фракции	Весовой % фракции от бензина и керосина	D_4^{15}	Иодное число	Анилиновая точка фракции	% по весу углеводородов			
					ароматических	непредельных (по иодному числу)	нафтеновых	парафиновых (по разности)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Бензиновая фракция								
До 95°	22.9	0.7375	4.45	38.3	10.9	1.6	54.4	32.0
95—122	17.2	0.7760	5.40	30.7	20.4	2.2	62.2	15.2
122—150	19.0	0.8060	5.75	28.6	27.7	2.7	56.2	13.5
150—200	40.9	0.8450	8.45	24.6	34.1	4.7	[64.9]	—
Керосиновая фракция								
200—250°	45.2	0.9103	20.2	3	49.9	15.6	12.9	21.6
250—300	54.8	0.9401	32.5	16.4	42.2	30.5	12.3	15.0

d_4^{15} бензина бергинизации с границами кипения 45—230° = 0.814. Разгонка по Энглеру: начало кипения: 45°, до 60° отгоняется 0.9%, 70°—2.6%, 80°—7.6%, 90°—11.8%, 100°—20.3%, 110°—29.1%, 120°—36%, 130°—45%, 140°—48.8%, 150°—56.5%, 160°—60.9%, 170°—67%, 180°—74.1%, 190°—78.3%, 200°—82.4%, 210°—87%, 220°—92.5%, 230°—98%.

Нейтральная часть бензиновой и керосиновой фракции, выкипающая в пределах от 45 до 300° анализировалась по методу, примененному нами ранее (3). Следует отметить, что расчет содержания нафтеновых углеводородов во фракциях, кипящих выше 175°, как указывают авторы этого метода (4), дает только приблизительное представление о химическом составе фракций, так как наличие бициклических нафтеновых углеводородов в них сильно снижает анилиновую точку, характерную для однокольчатых нафтенов. В частности, вызывает сомнения взятая в скобки цифра графы 8—(64.9%).

Проведенные нами лабораторные опыты показывают, что челябинский бурый уголь представляет собой хороший объект для бергинизации. Есть основания полагать, что промышленная переработка его на бензин, тракторное горючее, осветительные масла оказывается технически осуществимой и хозяйственно оправдываемой.

Низкотемпературной ступеньчатой гидрогенизацией в присутствии катализатора MoS_3 челябинский бурый уголь может быть превращен на 70—75% от органической массы в жидкие горючие продукты, главным образом в „среднее и тяжелое масло", кипящее в пределах 200—410°, а в отсутствии катализаторов — на 65% в смолистый бергинизат, преобладающая часть которого перегоняется в пределах 200—350°. При гидрогенизации с участием MoS_3 остается лишь 3.5% неожиженного органического остатка угля и это количество, повидимому, может быть еще снижено. В отсутствии катализатора остается примерно 20% органического твердого остатка, причем его дальнейшее ожижение затруднительно.

Начальное давление водорода при некаталитической бергинизации требуется порядка 100 атм. (рабочее давление 200—250 атм.). В опытах с участием MoS_3 удалось достичь хороших результатов и при 50 атм. начального давления водорода, но при этом количество неожиженного угля увеличивается вдвое по сравнению с экспериментами при 100 атм. Температурный режим гидрогенизации характеризуется очень медленным подъемом t° от 290 до 400°, причем вступающий в реакцию водород пополняется свежим.

Благотворное влияние на течение низкотемпературной стадии гидрогенизации оказывает разжижающая среда. Газообразование (CO_2, CO, C_nH_{2n+2}) при гидрогенизации колеблется от 2.9 до 4.8% в каталитических сериях с применением диспергирующей среды, составляет 12.5% без применения таковой и равняется 8—12% в опытах без применения катализатора. Количество воды бергинизации достигает 20% от веса органического вещества угля в экспериментах с участием MoS_3, 6—7% без катализатора и 13.3% с катализатором, но без диспергирующей среды.

Расход водорода составляет в первой стадии ожижения 6—7% от органической массы угля для каталических серий и 3.4—5.7% для некаталитических. Превращение челябинского бурого угля в бензин потребует 10—12% водорода от веса органического вещества угля.

Низкотемпературная гидрогенизация челябинского угля должна рассматриваться как первая ступень в процессе его превращения в моторное горючее, а ее основные продукты — „тяжелые и средние масла" — как промежуточные вещества, подлежащие переработке в результате повторной бергинизации при более высоких температурах — порядка 450—460° — в присутствии MoS_3 в бензин и керосин. Принимая выход жидкого горючего в первой стадии каталитической бергинизации равным 75% от органического вещества угля и 90—95-процентное превращение среднего и тяжелого масла в бензин во второй стадии гидрогенизации, устанавливаем, что челябинский бурый уголь с содержанием 15.5% влаги и 7.3% золы может дать 50—52% моторного горючего от веса угля. Если проводить гидрогенизацию, не применяя катализатор в первой стадии, то количество моторного горючего гидрогенизации составит 40% от веса сырого угля. Для достижения большей полноты ожижения угля и получения качественно более ценных продуктов несомненно предпочтительно применение MoS_3 и в первой (низкотемпературной) стадии гидрогенизации. Однако, если вследствие трудности

выделения MoS_3 из золы угля окажется, что подобный прием работы нерентабелен (потеря катализатора в золе), будет, повидимому, иметь смысл гидрирование челябинского угля и без применения катализатора в первой стадии.

Анализ бензина и керосина, полученного в первой стадии каталитической гидрогенизации, показал, что эти продукты ценны по своим качествам (химический состав, низкая сернистость, кривая выкипания бензина). Преобладающую часть бензина и большую половину керосина составляют углеводороды циклического строения — ароматические и нафтеновые, что является, нам кажется, подтверждением цикличности основных структурных элементов челябинского угля.

Химический институт
Уральского филиала АН СССР.
Свердловск.

Поступило
3 II 1935.

CHEMISTRY

HYDROGENATION OF CHELIABINSK BROWN COAL

By M. K. DJAKOVA and A. V. LOZOVOJ

(*Communicated by N. D. Zelinskij, Member of the Academy, 3. II. 1935*)

SUMMARY

Our laboratory experiments showed the Cheliabinsk brown coal to be good material for berginization. There is reason to expect that its conversion on an industrial scale into benzine, motor fuel, and illuminant oils is technically feasible and commercially justifiable.

By means of low temperature serial hydrogenation in the presence of MoS_3 catalyzer, Cheliabinsk brown coal can be converted, up to 70—75% of its organic mass, into liquid fuels, mainly into „medium and heavy oils" with boiling point ranging from 200 to 410°, while in the absence of catalyzer it is converted (up to 65%) into tarry berginizate, whereof the greater part is distilled within 200—350°. On hydrogenation in the presence of MoS_3, there remains only 3.5% of unliquefied organic coal residue, and this figure, it seems, may be lowered still further. In the absence of a catalyzer there remains about 20 per cent of solid organic residue whose further liquefaction is difficult to effect.

The initial hydrogen pressure required in non-catalytic berginization is of the order of 100 atm. (working pressure 200—250 atm.). In experiments with MoS_3 we succeeded in attaining good results with an initial hydrogen pressure of 50 atm., but the quantity of unliquefied coal was in that case double that in experiments carried out at 100 atm. initial pressure. The hydrogenation is characterized by a very slow rise of temperature from 290 to 400°. The hydrogen used up in the reaction is replaced by fresh hydrogen.

A liquefying medium affects favourably the run of the low-temperature stage of hydrogenation. Gas formation (CO_2, CO, C_n, C_nH_{2n+2}) fluctuates in hydrogenation from 2.9 to 4.8% in the catalytic series with a dispersing medium, and is 12.5% without the latter. In experiments without the

catalyzer it is from 8 to 12%. The quantity of berginization water reaches up to 20% of the weight of the organic mass of the coal in the experiments with MoS_3, 6—7% in those without the catalyzer, and 13.3% in those with the catalyzer but without a dispersing medium. The amount of hydrogen expended during the first stage of liquefaction constitutes 6—7% of the organic mass of coal in the catalytic series and 3.5—5.7% in the non-catalytic one. The conversion of Cheliabinsk brown coal into benzine would require an amount of hydrogen equal to 10—12% of the weight of the organic mass of the coal.

Low-temperature hydrogenation of Cheliabinsk coal must be considered as the first stage of the process of its conversion into motor fuel, and its main products, „heavy and medium oils", as intermediate substances requiring further conversion into benzine and kerosene as a result of their repeated berginization at temperatures of the order of 450—460° and in the presence of MoS_3. Assuming the yield of liquid fuel in the first stage of catalytic berginization to be equal to 75% of the organic mass of the coal and a 90—95% conversion of medium and heavy oils into benzine during the second stage of hydrogenation, we establish that Cheliabinsk brown coal of 15.5% water content and 7.3% ash can produce up to 50—52% of its weight of motor fuel. If hydrogenation be carried out without the catalyzer in the first stage, then the quantity of motor fuel produced by hydrogenation will constitute 40% of the weight of raw coal. In order to achieve more complete liquefaction of the coal and obtain more valuable products, it is undoubtedly preferable to use MoS_2 already in the first (low-temperature) stage of hydrogenation. But if it were found unprofitable to use this method in view of the difficulty of liberating MoS_3 from the coal ash (loss of the catalyzer in the ash), it would seemingly pay to hydrogenate Cheliabinsk coal without the catalyzer in the first stage.

Analysis of the benzine and kerosene obtained in the first stage of catalytic hydrogenation showed these products to have valuable properties (chemical composition, low sulphur content, curve of benzine fractionation). The predominant part of the benzine and the greater part of the kerosene consist of aromatic and naphtene hydrocarbons, which seems to confirm the cyclic nature of the fundamental structural elements of Cheliabinsk coal.

Institute of Chemistry, Ural Branch
of the Academy of Sciences of the USSR.
Sverdlovsk.

Received
3. II. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Г. Л. Стадников и Н. Ф. Проскурнина, Сборник трудов Инст. им. Карпова, т. 5, стр. 95, 1926. [2] Braunkohlenarchiv, 40, S 1—51, 1933. [3] ДАН, 1934, т. III, стр. 620. [4] Химич. состав нефтей. Под ред. А. Н. Саханова, стр. 129 (1931).

ХИМИЯ

В. ТЕТЕРИН и А. ИВАНОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО СИНТЕЗУ ВИТАМИНА А

I. О ДЕЙСТВИИ МАГНИЯ НА СМЕСЬ 1, 4-ДИБРОМБУТЕНА-2 И ИОНОНА

(Представлено академиком А. Н. Бахом 5 II 1935)

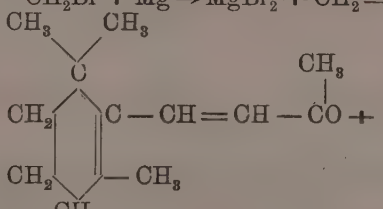
1,4-дибромбутен-2 легко получается из дивинила присоединением 2 атомов брома в виде смеси геометрических изомеров с темп. кип. 92° при 15 мм; вымораживанием можно получить трансформу в виде кристаллов с темп. пл. 53—54° (1). С металлами первой или второй группы вещество это легко отделяет бром, образуя дивинил. Это напоминает свойства бромистого этилена, который, как известно, не применим для синтезов Гриньяра. С другой стороны, однако, дибромбутен,

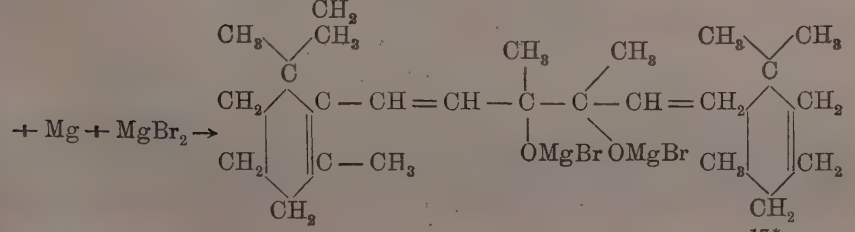
$$CH_2Br — CH = CH — CH_2Br,$$

является замещенным бромистым аллилом; последний же, хотя и растворяет только один грамм-атом магния с образованием соединения, не реагирующего с карбонильной группой (2), но все же может быть использован для синтеза спиртов, если приливать к магнию смесь его с альдегидом или кетоном. Это заставило нас попробовать конденсировать с помощью магния дибромбутен с двумя молекулами ионона: мы действовали обоими способами: либо сперва проводили реакцию между дибромбутеном и магнием, а затем прибавляли ионон, либо прямо действовали на магний смесью ионона с дибромбутеном. Результаты получались одинаковые, но во втором случае несколько лучше. Реакция шла энергично, приходилось охлаждать ледяной водой; смесь оставлялась стоять на 2 дня, а затем осторожно разлагалась водой, подкисленной уксусной кислотой. Для отгонки непрореагировавших продуктов продукты реакции нагревались в токе азота в высоком вакууме до 100° (на водяной бане).

Остаток представлял вязкую массу желтоватого цвета. Определение молекулярного веса дало 378.5 и 380.7, тогда как гликоль, который мог бы образоваться из 2 молекул ионона и димагниевого производного дибромбутена, должен был бы иметь молекулярный вес равный 440. Это наводило на мысль, что реакция пошла иначе — в сторону образования пинакона из 2 молекул ионона:

I $BrCH_2 — CH = CH — CH_2Br + Mg \rightarrow MgBr_2 + CH_2 = CH — CH = CH_2$

II 



Такое восстанавливающее действие смеси галоидной соли магния и самого магния обнаружили Зомберг и Бахман [3] на кетонах ароматического ряда. Написанный выше пинакон имеет молекулярный вес, равный 384, т. е. близкий к найденному. Чтобы выяснить строение найденного продукта, мы определили в нем количество гидроксильных групп по Церевитинову, прогидрировали его и полученный предельный гликоль подвергли окислению. Определение числа гидроксильных групп подтвердило наличность двух гидроксилов, хотя результаты получились не вполне точные (0.1421 г вещества дали 14.5 $см^3$ метана при 20° и 760 мм вместо 17.8 $см^3$). При гидрировании в присутствии палладия, осажденном на углекислом кальцие, присоединилось 8 грамм-атомов водорода на молекулу вещества (690 $см^3$ на 3 г), что согласно с написанной выше формулой. Полученный продукт был окислен хромовым ангидридом в ледяной уксусной кислоте, после нейтрализации и перегонки с водяным паром получилось масло со свойствами тетрагидроионона, давшее семикарбазон с темп. пл. 163—165°, тождественный с полученным из нее тетрагидроионона. Чтобы окончательно убедиться в том, что дибромбутен не входит в конечный продукт реакции, мы подействовали на магний смесью ионона с бромистым этиленом, заведомо образующим с магнием бромистый магний.

В результате получился тот же пинакон β-ионона, что и с дибромбутеном. При действии магния на смесь бензофенона с дибромбутеном образовался бензпинакон, который Гомберг получил, действуя на бензофенон смесью магния и иодистого магния. С ацетоном, однако, образования пинакона не наблюдалось.

Таким образом, дибромбутен не дает магниевого производного, реагирующего с карбонильными соединениями, а просто отщепляет бром с образованием дивинила (последний был нами уловлен и охарактеризован образованием тетрабромида). Восстановляющее же действие смеси магния и бромистого магния распространяется не только на ароматические кетоны, как думал Гомберг, но и на такие алициклические, как β-ионон.

Лаборатория биохимии и физиологии Животных.
Академия Наук СССР. Москва.
Лаборатория органической химии.
Ленинградский химико-технологический институт.

Поступило
5 II 1935.

CHEMIE

UNTERSUCHUNGEN AUF DEM GEBIETE DER SYNTHESE VON VITAMIN A

I. ÜBER DIE EINWIRKUNG VON MAGNESIUM AUF EIN GEMISCH VON 1, 4-DIBROMBUTEN-2 UND IONON

Von V. TETERIN und A. IVANOV

(Vorgelegt von A. N. Bach, Mitglied der Akademie, d. 5. II. 1935)

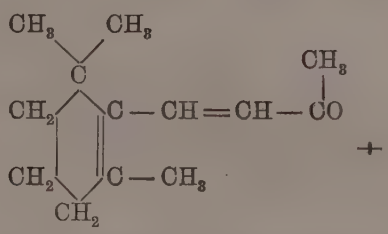
1,4-Dibrombuten-2 wird leicht aus Divinyl durch Addition von zwei Bromatomen erhalten, und zwar entsteht es in Form eines Gemisches von geometrischen Isomeren, deren Siedepunkt bei 92° $_{15\ mm}$ liegt. Durch Ausfrieren lässt sich die Transform in Kristallen gewinnen (Schmelzpunkt

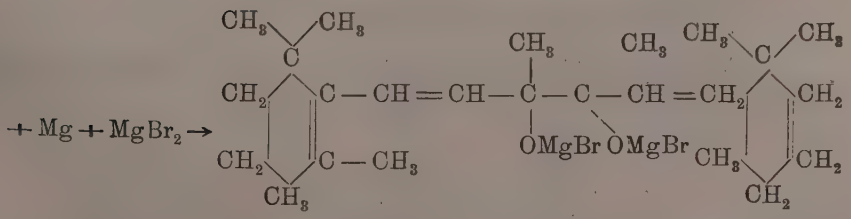
53—54° (1). Mit Metallen der ersten oder zweiten Gruppe scheidet dieser Stoff leicht Brom unter Bildung von Divinyl ab. Dieses erinnert an die Eigenschaften des Äthylenbromids, welches sich bekanntlich nicht für die Grignard'schen Synthesen eignet. Anderseits ist jedoch das Dibrombuten, $CH_2Br-CH=CH-CH_2Br$, ein substituiertes Allylbromid; obwohl letzteres nur ein Grammatom Magnesium unter Bildung einer mit der Karbonylgruppe nicht reagierenden Verbindung (2) aufnimmt, kann es trotzdem zur Synthese von Alkoholen verwertet werden, wenn man zum Magnesium ein Gemisch von Allylbromid mit einem Aldehyd oder Keton hinzugibt. Dieses veranlasste uns zu dem Versuch, Dibrombuten mit zwei Molekülen Ionon durch Vermittlung von Magnesium zu kondensieren; wir gingen hierbei auf beiderlei Weisen vor — entweder führten wir zuerst die Reaktion zwischen Dibrombuten und Magnesium durch und fügten darauf Ionon hinzu, oder aber wir liessen ein Gemisch von Ionon mit Dibrombuten direkt auf Magnesium einwirken. Im allgemeinen waren die Resultate die gleichen (im zweiten Falle allerdings etwas besser). Die Reaktion verlief recht heftig und bedurfte einer Abkühlung mit Eiswasser; das Gemisch wurde nach zweitägigem Stehen vorsichtig mit Wasser zersetzt, das mit Essigsäure angesäuert war. Um diejenigen Produkte abzudestillieren, die nicht an der Reaktion teilgenommen hatten, wurden die Reaktionsprodukte in einem Stickstoffstrome bei hohem Vakuum bis 100° (im Wasserbade) erwärmt.

Der Rückstand bildete eine gelblichgefärbte zähe Masse. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab 378.5 und 380.7, während das Glykol, welches sich aus zwei Molekülen Ionon und dem Dimagnesiumderivat des Dibrombutens gebildet hätte, ein Molekulargewicht von 440 haben müsste. Dieses führte auf den Gedanken, dass die Reaktion in einer anderen Richtung — der der Bildung von Pinakon aus zwei Molekülen Ionon — verlief:

I. $BrCH_2-CH=CH-CH_2Br + Mg \rightarrow MgBr_2 + CH_2=CH-CH=CH_2$.

II





Dass ein Gemisch von Halogenmagnesium und Magnesium selbst eine derartige reduzierende Wirkung auszuüben vermag, konnten M. Somberg und W. Bachman (3) an Ketonen der aromatischen Reihe feststellen. Das Molekulargewicht des oben dargestellten Pinakons beträgt 384 und kommt

somit dem experimentell ermittelten nahe. Um die Struktur des gewonnenen Produktes klarzulegen, bestimmten wir nach Cerevitinov die Anzahl der darin enthaltenen Hydroxylgruppen, hydrierten es und unterwarfen das entstandene gesättigte Glykol einer Oxydation. Durch Bestimmung der Anzahl der Hydroxylgruppen konnte bestätigt werden, das wirklich zwei Hydroxylgruppen vorhanden waren, obwohl die Ergebnisse nicht völlig genau waren (0.1421 g Einwage ergaben 14.5 cm^3 Methan bei 20° und 760 mm Druck statt 17.8 $cm.^3$ Bei Hydrierung in Gegenwart von Palladium, welches aus Kalziumkarbonat gefällt war, wurden 8 Grammatome Wasserstoff pro Molekül des Stoffes addiert (690 cm^3 auf 3 g), was mit der oben aufgestellten Formel übereinstimmt. Das erhaltene Produkt wurde durch Chromsäureanhydrid in Eisessig oxydiert; nach Neutralisation und Destillation mit Wasserdampf erhielt man ein Öl, welches sich wie Tetrahydroionon verhielt und ein bei 163—165° schmelzendes Semikarbazon lieferte, das identisch mit dem aus seinem Tetrahydroionon dargestellten war. Um sich endgültig zu vergewissern, dass im Endprodukt der Reaktion kein Dibrombuten enthalten ist, liessen wir auf Magnesium ein Gemisch von Ionon und Äthylenbromid einwirken, welches bekanntlich mit Magnesium unter Bildung von Magnesiumbromid reagiert.

Es bildete sich das gleiche Pinakon des β-Ionons wie mit Dibrombuten. Bei Einwirkung von Magnesium auf ein Gemisch von Benzophenon und Dibrombuten entstand das Benzpinakon, welches Homberg durch Behandlung von Benzophenon mit einem Gemisch von Magnesium und Magnesiumjodid erhalten hatte. Mit Azeton jedoch liess sich keine Pinakonbildung wahrnehmen.

Das Dibrombuten liefert somit kein Magnesiumderivat, welches befähigt wäre mit Karbonylverbindungen in Reaktion zu treten, sondern spaltet einfach unter Bildung von Divinyl Brom ab (Divinyl wurde von uns isoliert und durch Bildung von Tetrabromid identifiziert). Was aber die reduzierende Wirkung des Gemisches von Magnesium und Magnesiumbromid anbelangt, so erstreckt sich dieselbe nicht nur auf aromatische Ketone, wie Homberg das glaubte, sondern auch auf solche alizyklische Ketone wie β-Ionon.

Laboratorium für Biochemie und tierische Physiologie.
Akademie der Wissenschaften der UdSSR.
Laboratorium für organische Chemie
des chemisch-technologischen Instituts.
Leningrad.

Eingegangen
d. 5. II. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] Griner, C. R., 116, 724 (1883); 117, 553. [2] С. Яворский, ЖРФХО, 40, 782 (1908). L. Javorskij, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., 40, 782 (1908). [3] Journ. Amer. Ch. Soc., 49, 2584 (1927).

ГЕОХИМИЯ

Академик А. Е. ФЕРСМАН

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

1. В основу изучения и понимания геохимических процессов должны быть поставлены энергетические показатели. Ассоциации элементов и их соединений в определенных частях земной коры, а также их последовательность кристаллизации из расплавов, флюидов или растворов, словом то, что мы называем парагенезисом элементов и минералов, могут рассматриваться с энергетической точки зрения как некоторые природные уровни энергии. Особое значение при этом приобретает величина энергии решетки, так как она в некоторой степени определяет относительную устойчивость соединений и может быть точно выражена количеством калорий, выделяемых молем соединения при образовании решетки из находящихся в бесконечности свободных ионов; однако, полное применение для понимания механической, химической и электростатической прочности соединений имеет величина U лишь в случае гетерополярных решеток открытого типа и главным образом для соединений ионов типа благородного газа.*

Уравнение Капустинского

$$U = 256.1 \cdot \frac{W_K \cdot W_A}{R_K + R_A}$$

дало весьма простое выражение энергии решеток бинарных соединений и открыло возможность простого решения задачи определения энергии. Являлось, однако, желательным попытаться указанное выражение представить в виде некоторой суммы величин, которые, характеризуя собою запас энергии иона каждого элемента, могли бы путем простого сложения давать величину U, т. е. найти выражение $U = 256.1\,(ax + by)$, где x и y искомые коэффициенты, a и b число атомов (ионов) катиона и аниона в соединении. Такую задачу с некоторым приближением удается решить и получить ряд средних коэффициентов для всех анионов и катионов, причем абсолютные величины эков (энергетических коэффициентов) могут быть пока намечены лишь условно, исходя из некоторых допущений при анализе явления. При принятии 1.55 для кислорода мы получаем ряд величин (напр. для Mg — 2.15, Ca — 1.75, F — 0.35), суммированием произведений которых на число атомов в соединении мы получаем очень просто величину U. Точность расчетов несколько меньше точности вычислений по уравнению Капустинского, но отклонения редко превосходят 7—10% от экспериментальных величин. Например,

$$U_{NaCl} = 256.1\,(1 \cdot 0.45 + 1 \cdot 0.25) = 179.3 \text{ Кал.}$$

(тогда как экспериментальная величина $U = 180.4$).

2. Полученные числа для катионов типа благородных газов могут быть приравнены к величинам $\frac{23 \cdot I}{256 \cdot 1}$, т. е. суммарной энергии ионизации, отвечающей валентности иона, помноженной на коэффициент перевода

* Надо отметить, что именно этот тип ионов и решеток преобладает в земной коре.

вольт в калории и деленной на коэффициент Капустинского. Ионы типа промежуточного дают „эки", несколько меньшие этой величины, ионы типа палладия (закиси меди) меньше последних процентов на 15—20. Тем не менее весьма близкие соотношения эков катионов с $\frac{23 \cdot I}{256 \cdot 1}$ несомненны и могут быть отчасти выведены из интересных данных Беркенгейма (1928—1929). Для анионов (при принятом соотношении) мы получаем некоторые величины, которые внешне ни в каких определенных соотношениях ни со сродством к электрону, ни с потенциалом ионизации не состоят.

Особенно интересны соотношения величин эков с W (валентностью) и R (радиусом иона), причем с достаточной точностью, за немногими исключениями, они отвечают выражению: *

$$EK = \frac{W^2}{2R} \cdot 0.75\,(R + 0.20). \qquad (1)$$

При радиусах катионов 0.8—1.3 Å (к которым принадлежит большинство геохимически важных элементов) коэффициент K практически можно принять за единицу, а все выражение превратить в $\frac{W^2}{2R}$. Любопытно отметить, что при принятой мною величине для кислорода — 1.55 эки анионов довольно близко отвечают непосредственно величине:

$$\frac{W^2}{2R}. \qquad (2)$$

Аддитивность эков при построении величины U находится в противоречии с энергией обменных химических реакций, а также с некоторым различием между величинами U разных типов решеток и разных полиморфных модификаций. Очевидно, что эти отклонения выходят за пределы точности моих подсчетов: сама аддитивность ограничивается лишь первой десятичной моих величин и нарушается явлениями поляризации ионов.

Помимо величины эка (EK) весьма выгодно для расчетов введение величины VEK — эка, деленного на соответственную валентность.** При нанесении эков (и величин VEK) на периодическую таблицу Менделеева по развернутым длинным периодам, мы наблюдаем, что эки падают регулярно в каждой группе вниз, в горизонтальном направлении повышаются, но обладают ясно выраженной периодичностью по малым периодам.

3. Помимо интересных соотношений величин эков с твердостью и с функцией Линдемана (Atomfrequenz), необходимо отметить взаимоотношения величин эков с изоморфизмом. Исходя из положения о бо́льшей устойчивости соединений с бо́льшим U, мы должны говорить о полярности изоморфного замещения, так как должны ожидать преимущественно замещения ионами больших эков. Это объясняет особую роль замещения по диагоналям таблицы и бо́льшую устойчивость (твердость, меньшую проводимость) сплавов и изоморфных смесей, чем чистых металлов.

* Комплексные ионы, как катионы, так и анионы, могут быть расчислены по формулам (1) и (2) и дают возможность вычислить очень важную в геохимии энергетическую величину U^k — энергию образования бинарных соединений из комплексных ионов, если нам известны радиусы комплексного иона.

** Не трудно видеть, что эта величина близка к половине ионного потенциала Картледжа.

4. Сказанное является лишь подготовительным этапом для разрешения основного вопроса, поставленного мною, — нахождения закона последовательности геохимических процессов кристаллизации.

В докладе на юбилейном Менделеевском съезде (в сентябре 1934 г.) я эмпирически подошел к основной функции, определяющей эту последовательность, — прямой пропорциональности валентности и обратной пропорциональности радиусу ионов. Последовательность кристаллизации в первичных расплавах (протокристаллизация), в остаточных расплавах гранитов и пегматитов, особенно в рудных жилах с их сульфидными минералами, в водных растворах соляных бассейнов,—следует определенным законам, которые не только могут быть обобщены эмпирически, как это сделано Розенбушем, Фохтом и Боуэном для магм, Эммонсом, Линдгреном, Ниггли и др. для рудных жил, Вантгофом для соляных месторождений, но и могут быть теоретически объяснены в основных своих чертах.

Анализируя последовательность кристаллизации с точки зрения законов энергетики, мы подходим к совершенно необходимому выводу, что эта последовательность находится в зависимости от величины свободной энергии (энтропии) системы. Эту величину мы пока мерить не можем, как не можем пока мерить тепловой эффект самого природного процесса, но можем с известной точностью воспользоваться для выводов энергией решотки, исходя из цикла Борна с его упрощением для растворов со свободными ионами.

Если принять, что в растворах мы имеем соединения, диссоциированные на простые или комплексные ионы, то совершенно очевидно, что энергия процесса соединения ионов в кристалл будет в первую очередь зависить от энергии решотки. Поэтому энергия решотки, с рядом поправок на степень диссоциации, может служить основной функцией для определения последовательности. При этом, конечно, необходимо принимать во внимание наличие комплексных ионов, находящихся в растворе, и приравнивать их к простым ионам. Такое решение задачи заставляет нас думать, что величина $K \cdot \frac{W^2}{R}$ наиболее точно характеризует эмпирические соотношения и что законы парагенезиса, которые изучались десятилетиями наблюдений и экспериментов, могут быть сейчас частично переведены на язык энергетики.

Особое значение, как я показал в своем докладе в Ильменском заповеднике об основных магмах и на Менделеевском съезде, имеет применение этих подсчетов к кристаллизации основных магм, к конечной форме магматической кристаллизации пегматитов, и в особенности к рудным жилам, где примененные мною коэффициенты с особой точностью отвечают их типичной последовательности.

Теория геохимических концентров, проработанная во втором томе моей „Геохимии“, т. е. пространственное и хронологическое распределение элементов вокруг охлаждающихся очагов, получает таким образом свое объяснение при применении к ней указанного выражения энергетического характера.

Прямая пропорциональность квадрату валентности и обратная пропорциональность радиусу ионов, принимая во внимание все те условия и поправки, о которых я говорил, очевидно явится основным и важнейшим законом, определяющим ход геохимических процессов.

Применение величин эков к указанным явлениям, с учетом всех особенностей природных растворов, позволяет наметить определенные

парагенетические коэффициенты для всех элементов, которые я называю парагеном; в них входят поправочные коэффициенты на кларк данного элемента и на симметрию (частью четность) постройки, которая в некотором отношении является показателем работоспособности энергии.

5. Величины эков и коэффициенты парагена определяют собою относительную способность элементов к образованию прочных соединений, следовательно, их способность к геохимической концентрации или рассеянию. Поэтому определенные ассоциации элементов и минералов мы можем приравнивать к некоторым уровням энергии, что в частности приложимо и к анализу геосфер, с их уменьшением U от глубины к поверхности. Это имеет особое значение для космохимических проблем, позволяет предсказать коэффициенты рассеяния таких элементов, как № 85 и 87 и намечает резкое различие между системами метеоритов с их элементами высоких эков и рассеянным космическим веществом [благородные газы, щелочи (особенно Na), Ca, Sr и т. д.].

Более детальное изложение хода моих исследований будет дано в последующих докладах, полный же анализ всех геоэнергетических взаимоотношений — в моей книге „Периодический закон Менделеева в геохимии и его геоэнергетический анализ".

Ломоносовский институт
геохимии, кристаллографии и минералогии.
Академия Наук СССР. Москва.

Поступило
4 I 1935

GEOCHEMISTRY

ENERGY INDICES IN GEOCHEMISTRY

By A. E. FERSMANN, Member of the Academy

1. Energy indices should be made the basis of the study of geochemical processes. The associations of elements and their compounds in definite parts of the earth's crust, as well as their successive crystallization from melts, fluids or solutions, in short, all that we call paragenesis of elements and minerals may be regarded from the standpoint of energy as certain natural levels of energy. The value of the crystal energy is of special importance here, for to a certain extent it determines the relative stability of the compounds and can be precisely expressed in terms of calories liberated by one mole of the compound on the formation of the crystal out of free ions existing in infinity. However U acquires its full significance for the understanding of the mechanical, chemical, and electrostatical stability of compounds only in case of hetero-polar networks of the open type, chiefly of compounds of the ions of the rare gases type.*

Kapustinsky's equation

$$U = 256.1 \frac{W_K \cdot W_A}{R_K + R_A}$$

has given a very simple expression for the crystal energy of binary compounds and provides a simple solution of the problem of determining energy. It is however desirable to represent the above expression in

* It should be noted that it is precisely ions and networks of this type that predominate in the eart's crust.

the form of a sum of values which, while characterizing the supply of energy of the ion of each element, could by simple addition give the value of U, i. e. to find an expression $U = 256.1\,(ax + by)$, where x and y are the desired coefficients, and a and b the number of atoms (ions) of the cation and anion in the compound. It is possible to solve this problem to a certain approximation and to find a series of highly characteristic coefficients for all anions and cations, while the absolute values of EK (energy coefficients) can at present be determined only conditionally on the basis of certain assumptions made in the analysis of Borne's cycle. Assuming 1.55 for oxygen, we obtain a series of values (viz., 2.15 for Mg, 1.75 for Ca, 0.35 for F). The sum of the products obtained by multiplying these values by the number of atoms in the compound gives very simply the value of U. The accuracy of such calculations will be somewhat less than that of calculations according to Kapustinsky's equation, but deviations rarely exceed 7—10 % of experimental values. So, for instance,

$$U_{NaCl} = 256.1\,(1 \cdot 0.45 + 1 \cdot 0.25) = 179.3 \text{ great calories}$$

(while the experimental value of U is 180.4).

2. The values obtained for cations of the rare gases type may be put equal to the values of $\frac{23 \cdot I}{256 \cdot 1}$, i. e. to the total energy of ionization corresponding to the valence of the ion multiplied by volts in terms of calories and divided by Kapustinsky's coefficient. Ions of an intermediate type give EK somewhat lower than this, and ions of the palladium type (cuprous oxide) still lower by about 15—20 per cent. Nevertheless, there can be no doubts as to the very close relations between cation EK and $\frac{23 \cdot I}{256 \cdot 1}$, and this correspondence can be partly deduced from an analysis of Borne's cycle and from Birkenheim's interesting data (1928—1929). For anions we find (with the assumed correlation) values which are externally unrelated either to the affinity to the electron or to the ionization potential.

The correlations of the values EK and W (valence) and R (radius of the ion) are of especial interest and with but a few exceptions correspond wilh sufficient accuracy to the expression:*

$$EK = \frac{W^2}{2R} \cdot 0.75\,(R + 0.20). \qquad (1)$$

With the cation radii equal to 0.8—1.3 Å (including the majority of the geochemically important elements), the coefficient K becomes neraly equal to unity and the whole expression becomes $\frac{W^2}{2R}$. It is interesting to note that with the value assumed by me for oxygen (1.55) EK of anions corresponds pretty closely to

$$\frac{W^2}{2R} \qquad (2)$$

* Complex ions, both cations ard anions, can be calculated according to the formulae (1) and (2) and they make it possible to calculate the geochemically very important energy value, U_k, the energy of the formation of binary compounds from complex ions, if we know the radius of the complex ion.

The additivity of *EK* in the formation of *U* is at variance with the energy of chemical exchange reactions and also with a certain difference between the values of *U* of different types of networks and different polymorphous modifications. These deviations seem to transcend the limits of accuracy of my computations: the additivity itself is limited to the first decimal place of my values.

Besides *EK*, the introduction of *VEK* (i. e. of *EK* divided by the corresponding valence) into calculations is of great utility. On inscribing *EK* values (and *VEK* values) into Mendeléeff's periodical table according to long periods, we observe that *EK* values fall regularly in each group downwards and increase in the horizontal direction, but have a clearly expressed periodicity in short periods.

3. Besides the interesting correlations between the values of *EK* and cohesion with Lindemann's function (Atomfrequenz) mention should also be made of the interrelation between the values of *EK* and isomorphism. On the basis of the greater stability of compounds with a higher value of *U*, one can speak of the polarity of isomorphic replacement, as we must expect the replacement of the greater *EK* values by ions. This explains the special role of replacement along the diagonals of the table and the greater stability (hardness, lower conductivity) of alloys and isomorphous mixtures as compared with pure metals.

4. The above is only a preliminary to the solution of the main problem, that of finding the law of sequence of the geochemical processes of crystallization.

In my paper read at the Mendeléeff Congress (September 1934) I empirically approached the fundamental function determining this sequence; namely, the direct proportionality to valence and inverse proportionality to the ionic radius. The sequence of crystallizations in primary melts (protocrystallization), in residual melts of granites and pegmatites, especially in ore veins with their sulphide minerals, in aqueous solutions of saline basins, follow definite laws, which can not only be generalized empirically, as has been performed by Rosenbusch, Vogt and Bowen for magmas, by Emmons, Lindgren, Niggli, and others for ore veins, and by van't Hoff for salt deposits, but which can also be explained theoretically.

Analysing the sequence of crystallizations from the standpoint of the laws of energetics, we reach the quite inevitable conclusion that this sequence is dependent on the value of free energy (entropy) of the system. We cannot as yet measure this magnitude, nor can we measure the heat effect of the natural process itself; but with a certain degree of accuracy we can make use of the network energy for purposes of deduction, taking as our basis Borne's cycle with his simplification for solutions having free ions.

If we assume that in solutions we have compounds dissociated into simple or complex ions, it is obvious that the energy of the process of the combination of the ions into crystals depends in the main on that of the network. Hence, the energy of the network, with the necessary corrections for the degree of dissociation, can serve as the fundamental function in determining succession. But, of course, it is necessary to take into account the presence of complex ions in the solution and to assume them to be identical to simple ions. Such a solution of the problem makes us think that $K \cdot \frac{W^2}{K}$ most accurately characterizes empiri-

* It is easy to see that this magnitude is close to Cartledge's ionic potential.

cal correlations and that the laws of paragenesis that have been studied during decades of observations and experiments may even now be partially translated into the language of energetics.

As I showed in my paper read at the Ilmen Montains on basic magmas and at the Mendeléeff Congress, these calculations are of exceptional significance with regard to the crystallization of basic magmas, the final form of the magmatic crystallization of pegmatites, and, especially, ore veins, where the coefficients used by me correspond with exceptional accuracy to the typical order of succession. Thus, the theory of geochemical concentres developed in the second volume of my „Geochemistry", i. e. the theory of the spatial and chronological distribution of the elements around cooling centres, thus finds its explanation in the above mentioned formulae.

Direct proportionality to valence and inverse proportionality to the ion radii, with due regard to all the conditions and corrections mentioned, constitutes the fundamental and principal law governing the analysis of geochemical processes. The application of the EK values to the above mentioned calculations, taking into consideration all the peculiarities of native solutions, makes it possible to determine definite paragenetic coefficients for all the elements, which I have named paragene. They include the correction coefficients for the clarke of a given element and for the symmetry (partly distinctness) of structure, which is in some respects an index of the energy's capacity for work.

5. The values of EK and the coefficients of the paragene determine the relative powers of the elements to form stable compounds and, consequently, their powers of geochemical concentration or dispersion. We can therefore identify definite associations of elements and minerals with certain levels of energy, which may be applied to the analysis of the geospheres with their fall of U from the depths towards the surface. This is of especial significance in cosmochemical problems, permits us to predict the coefficients of dispersion of such elements as No 85 and 87, and points to a sharp distinction between the systems of meteorites with their elements of high EK values and dispersed diffused matter [rare gases, alkalis (especially Na), Ca, Sr, etc.].

A more detailed exposition of my line of reasoning will be given in a special article to appear in the Bulletin de l'Académie des Sciences de l'URSS, while a full analysis of all the geoenergetic interrelations will be given in my book: „Mendeléeff's Periodical Law in Geochemistry".

Lomonosov Institute of Geochemistry, crystallography, and mineralogy. Academy of Sciences of the USSR. Moscow.

Received 4. I. 1935.

МИНЕРАЛОГИЯ

С. Д. ЧЕТВЕРИКОВ и А. Ф. ФИОЛЕТОВА

СЕЛАДОНИТ ИЗ КОКТЕБЕЛЯ (КРЫМ)

(*Представлено академиком А. Е. Ферсманом 29 I 1935*)

В распоряжение авторов был прислан из Коктебеля (группа Карадаг в Крыму) образец кальцита, окрашенного в серовато-зеленый цвет. Окраска кальцита очень напоминала окраску известных карадагских трассов, и выделение красящего вещества и его изучение заинтересовало авторов, занимавшихся в то время изучением активности карадагских трассов и других горных пород и минералов.

Микроскопическое исследование нескольких шлифов позволило обнаружить, что кристаллы кальцита сильно разъедены каким-то раствором, выделившим кристаллическое зеленое вещество.

Кроме этого зеленого вещества кальцит содержал сферолиты халцедона, переходящие иногда в хорошо оформленные кристаллы кварца.

Для получения материала для химического анализа, образец был растворен на холоду в уксусной кислоте без предварительного измельчения.

Нерастворимый осадок был изучен под микроскопом и оказался состоящим главным образом из серовато-зеленых пластинок и небольшого количества сферолитов халцедона и кристаллов кварца. Халцедон имел радиально лучистое строение с отрицательным характером удлинения лучей. Показатель преломления лежал между 1.550 и 1.559.

Зеленое вещество имело показатель преломления $n_\beta = 1.591 \pm 0.01$.

Изучение выделенных кристаллов, а также необработанного кислотой образца в шлифе позволило определить, что исследуемые кристаллы одноосны или почти одноосны и оптически отрицательны.

Оптическая ось (острая биссектриса) перпендикулярна к спайным пластинкам. На поперечных сечениях величина преломления $n_\beta - n_\alpha$ достигает величины 0.025—26 и отмечается плеохроизм по n_β — травяно-зеленый, по n_α — серовато-зеленый с $n_\beta > n_\alpha$.

Валовой химический анализ нерастворимого остатка был произведен А. Ф. Фиолетовой. Определение содержания растворимой кремнекислоты по методу Комиссии по гидравлическим добавкам (5-кратное выщелачивание содой) было выполнено аналитиком Рыскиной.

Ниже дается химический состав изучаемого минерала и 2-х образцов селадонита.

	I	II	III	
SiO_2 . . .	74.15	73.84	57.72	I — Зеленый минерал из Коктебеля
TiO_2 . . .	0.10	0.20	—	I — grünes Mineral aus Koktebel
Al_2O_3 . . .	5.40	8.52	0.33	II — Селадонит из Бескид, V. Vesely, N. J. 1928/II 73.
Fe_2O_3 . . .	8.54	2.84	17.05	II — Celadonit aus den Beskiden
FeO . . .	2.31	1.38	3.73	III — Селадонит из Scuir Mohr (Wornitlay Dana, A System of Mineralogy)
MnO . . .	0.26	Не определено Nicht bestimmt	0.08	III — Celadonit aus Scuir Mohr
MgO . . .	2.39	1.94	3.84	
CaO . . .	1.30	1.83	0.60	
K_2O . . .	1.17	2.88	5.55	
Na_2O . . .	0.82	0.16	0.42	
H_2O^+ . . .	3.53*	2.74	10.78	
H^2O^- . . .	—	3.02		
CO_2 . .	Не определено Nicht bestimmt	1.00	Не определено Nicht bestimmt	
V_2O_5 . . .	0.28	Не определено Nicht bestimmt	„ „	
Cr_2O_3 . .	Не обнаружено Nicht nachgewiesen			
Сумма . . .	100.33	100.35	100.10	

Растворимая кремнекислота определена Рыскиной пятикратным выщелачиванием содой

	I	I	III	IV	V	Всего
SiO_2 . . . раств.	1.03%	1.03%	0.90	0.90	0.90	4.76%

* Потеря при прокаливании. — Verlust beim Durchhitzen.

Выводы

1) Изучаемый минерал по составу близок к селадониту из Бескид.

2) Оптические свойства несколько отличны от селадонита из Вероны (Larsen), у которого

$$n_\alpha = 1.625 \pm 0.005 \quad \text{и} \quad n_\gamma = 1.638 \pm 0.005$$

3) Весьма интересно содержание V_2O_5, ранее никем в селадоните не определенное.

Для геохимии ванадия следовало бы произвести определения V_2O_5 в аналогичных минералах, а также в железистых хлоритах типа турингита и шамозита.

4) Псевдоморфозы селадонита по темноцветным компонентам курцовских (Симферополь) пород были обнаружены одним из авторов при их петрографическом изучении.

Не является ли возможным отсюда сопоставление источников ванадия в изверженных породах Крыма и керченских рудах?

5) Характерно поствулканическое появление содержащих ванадий растворов и образование селадонита по кальциту.

Ломоносовский институт геохимии, кристаллографии и минералогии.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
29 I 1935

MINERALOGIE

ÜBER CELADONIT AUS KOKTEBEL (KRIM)

Von S. D. ČETVERIKOV und A. F. FIOLETOVA

(*Vorgelegt von A. E. Fersmann, Mitglied der Akademie, d. 29. I. 1935*)

Zur Verfügung der Verfasser wurde eine grau-grün gefärbte Kalzitprobe aus Koktebel (Gruppe Karadagh in der Krim) übersandt. Die Färbung des Kalzits erinnerte stark an die Färbung des bekannten Karadaghtrasses. Die Ausscheidung von Farbstoff und dessen Studium erregte das Interesse der Verfasser, die damals sich mit der Frage der Aktivität des Karadaghtrasses und anderer Gesteine und Minerale beschäftigten.

Die mikroskopische Untersuchung einiger Schliffe führte zur Feststellung, dass die Kalzitkristalle in starkem Masse durch irgend eine Lösung, die einen kristallinischen grünen Stoff ausgeschieden hatte, zerfressen waren.

Ausser dem grünen Stoff enthielt der Kalzit noch Chalzedonsphärolithe, die bisweilen in gut geformte Quarzkristalle übergingen.

Um Material für die chemische Analyse zu erhalten, wurde die Probe, ohne vorhergehende Zerkleinerung, in Essigsäure bei Kälte aufgelöst.

Der unlösbare Niederschlag wurde mikroskopisch untersucht. Es erwies sich, dass er hauptsächlich aus graulich-grünen Plättchen und einer geringen Menge von Chalzedonsphärolithen und Quarzkristallen bestand. Der Chalzedon hatte einen radial-strahlenförmigen Bau mit einem negati-

ven Charakter der Strahlenverlängerung. Der Brechungsindex lag zwischen 1.550 und 1.559. Der grüne Stoff besass einen Brechungsindex $n_\beta = 1.591 \pm \pm 0.01$. Die Untersuchung der ausgeschiedenen Kristalle und der mit Säure nicht bearbeiteten Probe im Schliff führte zur Feststellung, dass die untersuchten Kristalle einachsig oder fast einachsig und optisch negativ sind.

Die optische Achse (spitze Bisektrix) verläuft senkrecht zu den spaltbaren Platten.

Auf den Querschnitten erreicht der Brechungsgrad $n_\beta - n_\alpha$ eine Grösse von 0.025—26 und macht sich ein Pleochroismus bemerkbar und zwar längs n_β — von grasgrüner und längs n_α von graulich-grüner Farbe wobei $n_\beta > n_\alpha$. Die chemische Gesamtanalyse des unlösbaren Niederschlags wurde von A. F. Violetova ausgeführt. Die Bestimmung des Gehalts an lösbarer Kieselsäure wurde von Analytiker Ryskina nach der Methode „der Kommission für hydraulische Zusätze" (5 malige Auslaugung mit Soda) ausgeführt.

Wir führen oben die chemische Zusammensetzung des der Untersuchung unterliegenden Minerals und zweier Celadonitproben an (S. 270).

Die lösbare Kieselsäure ist von Ryskina durch 5 malige Auslaugung mit Soda bestimmt worden.

Schlussfolgerungen

1) Das der Untersuchung unterliegende Mineral steht seiner Zusammensetzung nach dem Celadonit aus den Beskiden nahe.

2) Die optischen Eigenschaften sind von denen des Celadonits aus Verona (Larsen) verschieden Bei Larsen.

$$n_\alpha = 1.625 \pm 0.005 \quad \text{und} \quad n_\gamma = 1.638 \pm 0.005.$$

3) Sehr interessant ist der Gehalt an V_2O_5, der früher im Celadonit von niemand nachgewiesen worden war.

Man müsste für geochemische Zwecke die Bestimmungen von V_2O_5 in analogen Mineralen, ebenso wie in eisenhaltigen Chloriten vom Typus des Thüringits und Chamoisits durchführen.

4) Pseudomorphosen des Celadonits wurden von einem der Verfasser nach den dunkelfarbigen Komponenten der Kursowschen Gesteine (Simferopol) bei ihrer petrographischen Erforschung entdeckt.

Könnte man nicht davon ausgehend das Herkommen des Vanadiums in den Eruptionsgesteinen der Krim mit dem in den Erzen von Kertsch zusammenstellen?

5) Charakteristisch ist das postvulkanische Auftreten von Vanadium enthaltenden Lösungen und die Bildung des Celadonits an Kalzit.

Lomonosovsches Institut
für Geochemie, Kristallographie und Mineralogie.
Moskau.

Eingegangen
d. 29. I. 1935.

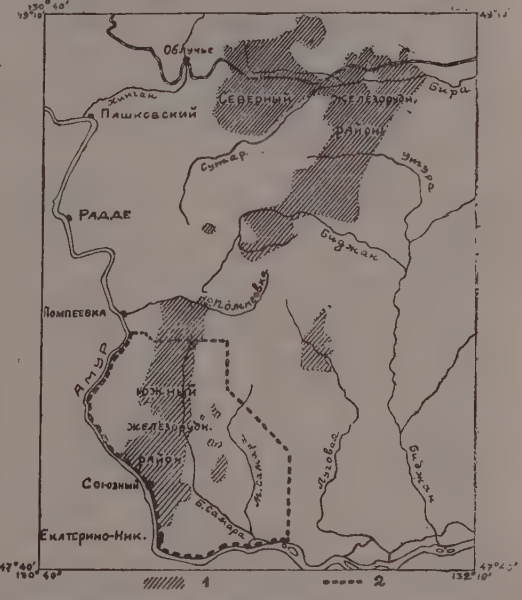
ГЕОЛОГИЯ

В. Н. ДАНИЛОВИЧ

СТРАТИГРАФИЧЕСКИЙ РАЗРЕЗ ХИНГАНСКОГО КОМПЛЕКСА

(*Представлено академиком В. А. Обручевым 11 II 1935*)

При геологических исследованиях, производившихся мною в 1933 г. на юге Малого Хингана, удалось выяснить нормальный разрез развитых там слоистых толщ, с которыми связаны железные руды, значительно полнее, чем это было сделано до того времени [1, 2, 3, 7, 8]. Толщи эти я объединяю под названием хинганского комплекса. Породы его играют существенную роль в геологическом строении приамурской части Малого Хингана, занимая, кроме нескольких мелких пятен, лежащих среди более молодых интрузивных массивов, две довольно крупные площади, также разобщенные интрузией, из которых южная входит большей своей частью в пределы изученной мною территории. Материалы по стратиграфии хинганского комплекса имеют большой практический интерес, так как руды являются пластовыми образованиями, приуроченными к определенному стратиграфическому горизонту.



Распространение хинганского комплекса на Малом Хингане по данным работ Биробиджанской геологической экспедиции [15] и ДВГГГ треста. Масштаб 1 : 2 000 000. 1 — хинганский комплекс; 2 — границы площади, исследованной В. Даниловичем.

В настоящей заметке я ограничиваюсь кратким описанием нормального разреза хинганского комплекса, совершенно не касаясь других вопросов его геологии, в частности интересной тектоники, которую также удалось в значительной мере выяснить. Все это, вместе с более подробными данными по стратиграфии, излагается в моих статьях [9, 10], выходящих вскоре из печати.

Хинганский комплекс представляет совокупность осадочных в различной степени метаморфизованных толщ, общей мощностью не менее 5000 м. Описание его нормального разреза буду вести снизу вверх.

1. Графитоносная толща, являющаяся нижним членом хинганского комплекса, состоит из графитовых сланцев, различных кристаллических (преимущественно слюдистых) сланцев в значительной своей части графитистых, кварцитов и кристаллических известняков, обычно содержащих чешуйки графита. Все эти переслаивающиеся породы обладают темносерым, часто черным цветом, за исключением лишь известняков, являющихся белыми или светлосерыми. Толща заключает в себе

громадные запасы графита, представленного как кристаллическими (чешуйчатыми), так и аморфными разностями. Неизвестно, чем непосредственно подстилается графитоносная толща, так как низы ее окаймлены интрузией; в сводном разрезе изученного района ниже ее помещаются биотитовые парагнейсы. По данным А. С. Белицкого (6), производившего разведочные работы на графит, мощность толщи превышает 2800 м.*

2. Свита мраморизованных известняков представлена серыми полосчатыми тонкослоистыми породами. В низах свиты наблюдается постепенный переход ее в графитоносную толщу, выражающийся в том, что при приближении к последней известняки становятся более крупно-кристаллическими и начинают содержать чешуйки графита. Верхняя часть свиты путем переслаивания сменяется залегающей выше песчано-сланцевой свитой, причем еще на значительном расстоянии от последней в известняках встречаются прослои сланцев. О мощности свиты судить затруднительно вследствие сложной тектоники; повидимому мощность ее не меньше 600 м.

3. Песчано-сланцевая свита состоит из серых, иногда с зеленоватым оттенком, сланцев, нередко обладающих шелковистым блеском. Некоторая их часть слегка оталькована и хлоритизирована. Наряду с породами из тонкого глинистого материала встречаются примерно в таком же количестве песчанистые разновидности, переходящие в тонкозернистые песчаники. Степень хлоритизации и оталькованности и количество песчаного материала в свите увеличиваются сверху вниз; наоборот, шелковистый блеск и плотность сланцев возрастают в обратном направлении. Мощность свиты не менее 600 м.

4. Свита светлых доломитов состоит из светлосерых, иногда белых или розовых, плотных, часто окремнелых пород. Среди доломитов изредка встречаются магнезиты, большей частью значительно окремнелые. Обычно породы свиты являются массивными, и лишь в редких случаях в них наблюдается слоистость. Мною не установлено, чем подстилается описываемая свита, вследствие того, что не наблюдалось нормального залегания ее на каких бы то ни было геологических образованиях. В районе северных железорудных месторождений Малого Хингана, где развиты те же отложения, по наблюдениям С. А. Музылева (12), свита доломитов, соответствующая нашей свите, залегает на сланцах, которые вполне тождественны с породами нашей песчано-сланцевой свиты. На этом основании я располагаю в нормальном разрезе непосредственно над последней свиту светлых доломитов. Видимая мощность свиты светлых доломитов более 500 м.

5. Свита темных доломитов и сланцев состоит из переслаивающихся доломитов, серых и темносерых, нередко мелкоплойчатых, частью нацело окремнелых; сланцев глинистых, иногда слегка кремнистых, черных — преимущественно мелкоплойчатых и серых; сильно кремнистых сланцев стекловидного облика с раковистым изломом, серых, нередко тонкополосчатых, и черных. В низах свиты преобладают доломиты, которые в более высоких горизонтах начинают содержать тончайшие (до 1 мм) прослойки черных сланцев и перемежаться с пластами последних; в верхах господствуют сланцы. Мощность свиты ориентировочно около 200 м.

6. Рудная свита состоит из железорудных сланцев серого цвета с темнокрасным, бурым или фиолетовым оттенком, изредка почти черных;

* Я подозреваю, что эта цифра сильно преувеличена.

кремнистых сланцев, обычно обладающих стекловидным обликом и раковистым изломом — частью яшмовидных, вишнево- или сургучно-красных, частью же подобных описанным выше — черных, серых, зеленоватых, в незначительной своей части состоящих из песчанистого материала; кремнистых брекчий красно-бурых серых; глинистых сланцев черных (углистых) зеленовато-серых — слегка хлоритизированных, желтых, буровато-охристых, частью песчанистых; доломитов светлосерых, частью почти белых и, в небольшом количестве, окремнелых темносерых. Весьма своеобразны сланцы, представляющие железные руды, а также яшмовидные кремнистые сланцы. Железорудный сланец является тонкозернистой слоистой породой значительного удельного веса, состоящей из зерен кварца и гематита (нередко представленного мартитом), к которым в том или ином количестве примешивается магнетит, а иногда и лимонит. Встречающиеся изредка разновидности этой породы почти черного цвета влияют на магнитную стрелку. Железорудные сланцы всегда сопровождаются кремнистыми сланцами, обычно яшмовидными, причем обе эти породы тонко перемежаются между собою прослойками толщиною от 0.2 до 10 см; иногда встречаются прослои руды, достигающие толщины в 35 см. Содержащие руду пласты образуют внутри рудной свиты особый рудный горизонт; мощность его по данным Б. В. Витгефта ([7, 8]) колеблется от 15 до 70 м; суммарная мощность прослойков железорудного сланца составляет 10—30% общей мощности горизонта. Мощность рудной свиты около 300 м.

7. Свита вонючих известняков представлена черными и темносерыми кристаллическими известняками, издающими при ударе резкий запах сероводорода; нередко они обладают тонкими белыми прожилками кальцита. Среди вонючих известняков часто встречаются разновидности весьма оригинального облика, представляющие псевдоморфозы кальцита, по скоплениям тел напоминающие водоросли, но не поддавшихся определению (согласно В. П. Маслову, изучавшему взятые мною образцы). В незначительном количестве в свите находятся полосатые также пахучие известняки, состоящие из чередования серых прослоев с различной густотой окраски, шириной от 1 до 10 см. Изредка встречаются известняки без запаха, серые и темносерые, частью плойчатые, а также белые крупнокристаллические. Иногда вонючие известняки содержат мелкие зерна пирита. Мощность свиты около 350 м.

8. Свита сланцев кремнистых и песчано-глинистых состоит из серых, черных, бурых и желтых, нередко тонкополосчатых кремнистых, частью стекловидного облика сланцев и темносерых, серых и черных глинистых сланцев, большей частью слабо окремненных, а также бурых и серых песчанистых сланцев. Мощность свиты не более 150 м.

9. Верхняя свита известняков, в некоторой части доломитизированных, светлосерых, серых и, в небольшом количестве, темносерых, нередко с полосчатой окраской, иногда брекчиевидных. Некоторые породы этой свиты слегка напоминают описанные выше вонючие известняки. Видимая мощность свиты превышает 500 м.

Пласты хинганского комплекса прорваны интрузией биотитовых порфировидных гранитоидов, а также дайками кварцевых порфиров и диоритовых порфиритов. Кроме того, графитоносная толща и свита мраморизованных известняков прорываются дайками двуслюдяных и турмалиновых гранитов и пегматитов.

Внутри хинганского комплекса мною не констатировано угловых несогласий.

Комплекс перекрывается с резким угловым несогласием конгломератами и песчаниками цагаянского яруса (Cr_2) и молодыми базальтами.

В северно-хинганском железорудном районе работами С. А. Музылева [12] в 1933 г. установлено наличие разреза отложений хинганского комплекса, аналогичного описанному выше, но менее полного. В колонке Музылева отсутствуют низы хинганского комплекса (эквиваленты графитоносной толщи и свиты мраморизованных известняков), так как нижним членом разреза являются отложения, тождественные нашей песчано-сланцевой свите; в верхней части колонки отсутствует свита известняков. Во всем же остальном разрезы хинганского комплекса, полученные в обоих железорудных районах, вполне тождественны, за исключением лишь мелких деталей.*

В породах хинганского комплекса мною не встречено органических остатков, могущих служить указанием на их возраст. В северно-хинганском железорудном районе в породах, отвечающих нашей свите вонючих известняков, Н. Н. Павловым были найдены органические остатки, среди которых В. З. Скороходом определен *Chaetetes* sp. [6, 14]. Однако эта находка нуждается в проверке, так как С. А. Музылевым и разведчиками, работавшими в тех же местах, фауны обнаружено не было. Породы, входящие в состав рудоносной и известняково-сланцевой толщ, в литературе принято, по традиции, установленной Л. Ф. Бацевичем [3, 4, 5, 11], относить к девону, что является, повидимому, совершенно необоснованным.

Таким образом возраст хинганского комплекса пока остается открытым.

Биробиджанская геологическая
экспедиция Ленозета.
Ленинград.

Поступило
11 II 1935.

GEOLOGY

SCHEME OF STRATIGRAPHY OF THE KHINGAN COMPLEX

By V. I. DANILOVIČ

(Communicated by V. A. Obručev, Member of the Academy, 11. II. 1935)

SUMMARY

The Khingan complex, according to the conception of the author, comprises the complex of sedimentary series metamorphosed to different degrees, with which are connected the iron ores of the Malyi Khingan Range. The normal section of the complex established by the author during the geological investigations performed in the south of the Malyi Khingan Range in 1933 can be represented as follows (in ascending order).

* Когда настоящая статья уже была в наборе, мне удалось ознакомиться с результатами исследований 1934 г. в северном железорудном районе. Последними установлено присутствие там как низов хинганского комплекса (наблюдения Г. И. Воларовича), так и верхов его (данные Н. К. Быковой) Таким образом, сейчас констатировано наличие в северном железорудном районе такого же разреза, какой был установлен мною на юге.

1. The graphite-bearing series consisting of graphite schists interbedded with graphitic crystalline limestones and crystalline schists. The thickness of the series exceeds 2800 m.

2. The series of marmorized limestones.

3. The series of arenaceous chales is represented by grey banded, marmorized limestones and in its lower part passes gradually into the graphite-bearing series, where, as in its upper part, it alternates with and then is replaced by sandy shale series. The latter consists of grey and greenish argillaceous and sandy shales, which in part are slightly talcous and chloritized. Each of these series has a thickness of not less than 600 m.

4. The series of light dolomites which includes light-grey, sometimes white or pinkish, often silicified rocks. The visible thickness of the series is over 500 m.

5. The series of dark dolomites and shales is represented by an alternation of grey and dark grey, partly argillaceous also sherts shales, often finely banded siliceous schists of glassy character. The thickness of the series is about 200 m.

6. The ore bearing series consists of iron ore shales which have a dark red, brown, rarely almost dark colour and represent the Khingan ores (consisting of quartz and haematite, the latter being often represented by martite), in which admixtures of magnetite are often present; of cherts shales which are partly jasperoid, have a sherry-red or sealing-wax red colour, but partly are similar to the above described black, grey, and greenish shales; of cherts red-brown and grey breccias; of black (carbonaceous) greenish, slightly chloritized, yellow, and brownish ochrous shales, of light-grey dolomites, a small part of which is silicified and of a dark grey colour. The thickness of the series is about 300 m.

7. The series of stinking limestones is represented by black and dark grey crystalline limestones, which, when struck, exhale a sharp odour of sulphureted hydrogen; they frequently show thin white stringers of calcite. The thickness of the series is about 350 m.

8. The series of cherts and areno-argillaceous shales includes grey, black, brown, and yellow siliceous schists, often finely banded, which are partly of glassy character, dark grey, grey, and black shales, as well as brown and grey sandy shales. The thickness of the series does not exceed 150 m.

9. The upper series of limestones, which in their considerable part are dolomitized, includes light grey, grey and in a small part dark grey, sometimes breccia-like, limestones. The visible thickness of the series is over 500 m.

The Khingan complex is overlain, with an angular unconformity, by the conglomerates and sandstones of the Tsagayanian stage (Cr_3) resting on its eroded surface and by young basalts.

The author did not observe in the rocks of the Khingan complex any organic remains which would give any indication as to the age of these rocks.

Birobidjan Geological Expedition,
Society for the Promotion
of Agriculture among Jews.
Leningrad.

Received
11. II. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Э. Э. Анерт. Богатства недр Дальнего Востока, 1928. [2] Н. Н. Аносов, Горн. журн., 1865, II. [3] Л. Ф. Бацевич. Мат. для изуч. Приамурск. края в геол. и горнопром. отношении, СПБ., 1834. [4] Л. Ф. Бацевич. Геол. исслед. по лин. Сиб. ж. д., IV, 1897. [5] Л. Ф. Бацевич, Геол. исслед по лин. Сиб. ж. д., VIII, 1898. [6] А. С. Белицкий. Отчет по геол.-развед. работам на месторождении графитов. сланца близ с. Союзного на Амуре в 1931 и 1932 гг. (рукопись в архиве ДВГГГ треста, Владив.). [7] Б. В. Витгефт. Предв. отчет о геол. работах на М. Хингане летом 1931 г. (рукопись в архиве ДВГГГ треста, Владив.) [8] Б. В. Витгефт, За индустриализацию Сов. Востока, 1933, сборн. 3. [9] В. Н. Данилович. Черты геол. строения южн. железорудн. р-на М. Хингана (печатается). [10] В. Н. Данилович. Мат. по стратигр. и тектонике хинганского комплекса на юге М. Хингана. ИМЕН (печатается). [12] А. Н. Криштофович. Геол. обзор стран Д. В., Георазведиздат, 1932. [12] С. А. Музылев. Геол. исследование в сев. части хребта М. Хинган (рукопись). [13] П. И. Полевой, Мат. по геол. и полезн. ископ. Д. В., № 37, 1925. [14] С. М. Ткалич. Железорудн. р-н М. Хингана в ДВК (рукопись в архиве ДВГГГ треста, Владив.) [15] Труды Биробиджанской геологич. экспед. Ленозета (рукопись).

ГЕОЛОГИЯ

О. С. ВЯЛОВ

СХЕМА ДЕЛЕНИЯ ТРЕТИЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ФЕРГАНЫ

(Представлено академиком А. А. Борисяком 8 III 1935)

Изучив главнейшие третичные разрезы Ферганы, просмотрев несколько разрезов в Бухаре и Ташкентском районе и ознакомившись с литературой, касающейся стратиграфии палеогена Средней Азии, я пришел к следующим заключениям:

1. Возрастные деления палеогена являются условными и построены без достаточных палеонтологических доказательств.

2. Лучше других изученная фауна бухарского горизонта показывает своеобразие видового состава (из 21 вида и разновидности — 17 местных). То же самое можно видеть, просматривая существующие списки туркестанских устриц.

3. В литературе царит бесконечная путаница терминов, возрастов и понятий. Примером может служить термин ферганский ярус, объем которого каждым понимается по-разному. Другой пример — бухарский горизонт, который в Ташкентском районе считался среднеэоценовым и рассматривался как стратиграфический аналог горизонта с *Gr. Esterhazyi*, в Фергане причислялся то к верхнему мелу, то к палеогену, в Бухаре одними лицами относился к сенону, другими к датскому ярусу, третьими — к палеоцену; наконец некоторые выходы того же бухарского горизонта около Керков были описаны в литературе как миоценовые.

4. В настоящее время назрела необходимость установления собственной твердой среднеазиатской схемы деления палеогена. Такая схема будет иметь бо́льший радиус применения, чем классическая схема Парижского бассейна. Она приложима не только для Средней Азии, но и для Кашгара, для Афганистана и, частично, для северной Персии. Сна-

чала надо упорядочить свою стратиграфию, а затем уже пытаться делать сопоставление с другими странами.

5. Уже скопился необходимый материал для того, чтобы приступить к созданию такой схемы. Характер строения среднеазиатского палеогена этому весьма благоприятствует. Присутствие горизонтов с признаками трансгрессивного залегания; выдержанность литологического состава отдельных толщ по простиранию и, наоборот, отчетливая смена их другими породами в вертикальном направлении; наличие ряда характерных форм, имеющих ограниченное вертикальное распространение и могущих служить прекрасными руководящими ископаемыми, — все это позволяет наметить несколько стратиграфических единиц, приобретающих значение ярусов.

Предлагается следующее деление третичных отложений (снизу вверх):

I группа (отдел)

Бухарский ярус. *Corbula angulata* Lam., *C. asiatica* Vial., *Modiola Jeremejewi* Rom.
Сузакский ярус. *Ostrea hemiglobosa* Rom., *Gryphaea errara* Vial.

II группа (отдел)

Алайский ярус. *Ostrea strictiplicata* Raul. et Delb., *O. Gorisdroae* Vial.
Туркестанский ярус. *Gryphaea Esterhazyi* Pav., *Gr. Romanovskyi* Böhm.
Риштанский ярус. *Platygena asiatica* Rom.
Исфаринский ярус. *Isocardia Eichwaldi* Rom.
Ханабадский ярус. *Ostrea tianschanensis* Rom.
Сумсарский ярус. *Gryphaea Sewerzowi* Rom.,—*Exogyra galeata* Rom., *Exogyra ferganensis* Rom.

III группа (отдел)

Массагетский ярус.
Бактрийский ярус

(Тогапская свита
Андижанская свита)

Приведем некоторые обоснования такого деления.

Бухарский ярус характеризуется чрезвычайно своеобразной фауной, резко отличающейся от фауны всех остальных ярусов. Только здесь мы встречаем столь типичные и вместе с тем столь широко распространенные в горизонтальном направлении формы, как *Corbula angulata, C. asiatica, Mod. Jeremejewi, Cardita minutula, Cerithium zeravschanensis* и др.

В каждом отдельном разрезе бухарский ярус отличается и по своему литологическому составу от подстилающих и покрывающих слоев. В большинстве случаев он представлен белыми гипсоносными известняками, иногда (в северной и юго-западной Фергане) замещающимися песчаниками и конгломератами. Нужно, впрочем, отметить, что в разрезах ташкентского типа (юго-западная Фергана) бухарский ярус выделяется менее отчетливо.

Сузакский ярус в северной Фергане обособляется присутствием таких типичных форм, не выходящих за его пределы, как *O. hemiglobosa* и *Gr. errara*.

Наличие пластов гипса и трансгрессивное перекрывание вышележащими слоями определяет верхнюю его границу.

Алайский ярус. Характерные ископаемые—*O. strictiplicata*, *O. multicostata* и *O. Gorizdroae*, присутствующие только в этом ярусе, составляют его фаунистическую особенность. Трансгрессивное залегание на различных отложениях вплоть до палеозоя резко подчеркивает его самостоятельность.

Туркестанский ярус — его объем определяется распространением общеизвестных устриц *Gr. Romanovskyi* и *Gr. Esterhazyi*.

Риштанский ярус. С палеонтологической точки зрения характеризуется наличием столь легко узнаваемой устрицы, как *Platygena asiatica*. Нижняя граница яруса проводится по подошве горизонта *n*, обладающего признаками трансгрессивности.

Исфаринский ярус выделяется среди остальных своим литологическим составом. Он слагается буроватыми и серыми кремнистыми глинами, белеющими при выветривании и дающими мелкую хрустящую щебенку. Палеонтологические особенности состоят в чрезвычайном обилии рыбных остатков (преимущественно чешуек) и появлении *Isocardia*.

Ханабадский ярус легко отделяется от предыдущего резким литологическим изменением породы. Он представлен толщей яркозеленых пластичных глин с обильной и весьма разнообразной фауной, среди которой общеизвестной является *O. tianschunensis*.

Сумсарский ярус слагается малиновыми глинами с горизонтом *Gr. Sewerzowi* в основании. Этот последний содержит фосфориты. Нужно отметить, что непосредственно над ним нередко наблюдается слой зеленой глины незначительной мощности, но, само собой разумеется, нижнюю границу яруса следует проводить под горизонтом с *Gr. Sewerzowi*. Характерными формами, помимо этой устрицы, служат *Exogyra galeata*, *Ex. ferganensis*.

Массагетский ярус. Кирпично-красная толща глин или песчаников и глин. Фауна во всей толще отсутствует за исключением слоя песчаников (горизонт *r*), лежащего в основании. В нем только в двух местах были найдены морские ископаемые (*Pecten* и др.). Залегает на различных подстилающих горизонтах. Наблюдалось непосредственное покрывание массагетским ярусом Алайской толщи.

Бактрийский ярус. Континентальная толща, лежащая местами несогласно на подстилающих породах. Внизу она состоит из светлобурых глин с прослоями песчаников (светлобурая или тогапская свита). Эта нижняя часть связана нередко постепенными переходами с верхней, образованной преимущественно конгломератами, по своему характеру, вероятно, соответствующими предальпийским молассам (конгломератовая или андижанская свита).

Пока еще нет достаточных данных для того, чтобы говорить о геологическом возрасте выделенных стратиграфических единиц. Все перечисленные ярусы могут быть объединены в три группы, которым впредь до выяснения их возраста, придаются условные названия. В состав первой группы (согдийский отдел — палеоцен?) входят бухарский (несомненный палеоцен) и сузакский ярусы. Вторая (ферганский отдел — эоцен-олигоцен?) объединяет a) алайский и туркестанский ярусы (нижний подотдел) и b) риштанский, исфаринский, хана-

бадский и сумсарский ярусы (верхний подъотдел). Третья группа (чагатайский отдел — миоцен-плиоцен?) образована массагетским и бактрийским ярусами.

Нефтяной геолого-разведочный институт.
Ленинград.

Поступило
8 III 1935.

GEOLOGIE

EINTEILUNGSSCHEMA DER TERTIÄREN ABLAGERUNGEN VON FERGHANA

Von O. S. VIALOV

(*Vorgelegt von A. A. Borissiak, Mitglied der Akademie, d. 8. III. 1935*)

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird folgendes Einteilungsschema der tertiären Ablagerungen von Ferghana vorgeschlagen:

Sogdiana-Gruppe (Paläozän?)

Buchara-Stufe. *Corbula angulata* Lam., *C. asiatica* Vial., *Modiola Jeremejewi* Rom.
Ssusak-Stufe. *Ostrea hemiglobosa* Rom., *Gryphaea errara* Vial.

Ferghana-Gruppe (Eozän — Oligozän?)

Alai-Stufe. *Ostrea strictiplicata* Raul. et Delb., *O. Gorizdroae* Vial.
Turkestan-Stufe. *Gryphaea Esterhazyi* Pav., *Gr. Romanovskyi* Böhm.
Rischtan-Stufe. *Platygena asiatica* Rom.
Isphara-Stufe. *Isocardia Eichwaldi* Rom.
Khanabad-Stufe. *Ostrea tians-hanensis* Rom.
Sumssar-Stufe. *Gryphaea Sewerzowi* Rom., *Exogyra galeata* Rom., *Exogyra ferganensis* Rom.

Tschagatai-Gruppe (Miozän — Pliozän?)

Massaget-Stufe.
Baktria-Stufe (Schichtenfolge von Togap und Schichtenfolge von Andizhan).

Dieses Schema kann auch auf andere Teile Zentralasiens und wenigstens teilweise auf die angrenzenden Länder angewandt werden.

Institut für Erdöl-Lagerstättenforschung.
Leningrad.

Eingegangen
d. 8. III. 1935.

ГЕОЛОГИЯ

О. С. ВЯЛОВ, С. Ф. МАШКОВЦЕВ и Г. И. ШАТОВ

МЕЛОВОЙ БАЗАЛЬТ В ФЕРГАНЕ

(Представлено академиком А. А. Борисяком 4 III 1935)

К числу тех немногих находок постпалеозойских изверженных пород, которые известны в Средней Азии, мы можем прибавить обнаруженный нами (Г. И. Шатов и О. С. Вялов) выход базальта в Фергане.

Если от Нарынского каменноугольного рудника с правой стороны р. Нарын смотреть на левый берег, то легко заметить в обрыве, сложенном розовыми меловыми конгломератами, длинную черную полосу. При ближайшем знакомстве оказывается, что эта полоса образована выходом базальта.

Геологическая обстановка здесь такова. На породах карбона, слагающих ядро довольно крупной альпийской антиклинали, лежит юрская толща, нижняя часть которой является угленосной. Темноцветная юра покрывается в общем довольно однообразной меловой серией, состоящей из розовых и красных песчаников, конгломератов и, в меньшей степени, глин. Низам этой толщи и подчинен выход базальта. Выше покоятся морские образования палеогена, представленного обычными для Ферганы горизонтами. Можно отметить, что большинство горизонтов нижнего палеогена, в отличие от южной и восточной Ферганы, здесь насыщено песчаным материалом, а местами и более крупной галечкой. Бухарский ярус, повидимому, целиком выражен песчаниками и конгломератами и лишен характерной для него фауны (*Corbula* ex gr. *angulata* Lam. и др.). Сузакский же ярус содержит обычные формы (*Ostrea hemiglobosa* Rom. и *Gryphaea errara* Vial.). Породы мезозоя и палеогена круто наклонены на юг и составляют южное крыло упоминавшейся антиклинали.

Выход базальта представляет собой, очевидно, остаток покрова; наибольшая мощность его около 6 м. На запад, к реке, он, повидимому, выклинивается, но в обнажениях на другом берегу также присутствует. Тот черный слой в нижней части красноцветной свиты, который предшествовавшими авторами описывался как черный песчаник, представляет собой тот же базальт. Вообще, по данным Г. И. Шатова, полоса выходов базальтов прослеживается вполне отчетливо на несколько километров.

В тонком прослое красных глин непосредственно под базальтом наблюдаются некоторые явления, которые может быть можно отнести за счет обжига базальтом (см. ниже). В конгломерате, покрывающем покров, обнаружена галька именно этих базальтов (на расстоянии около 0.5 м от кровли покрова).

Обращаясь к вопросу о возрасте покрова, мы можем на основании приведенных наблюдений утверждать, что излияние произошло во время отложения нижней части красноцветной толщи. Всю эту толщу принято относить к мелу. Именно такой характер имеют нижнемеловые отложения во всей Ферганской долине. Однако на Нарыне (как и в других разрезах северной Ферганы) отсутствуют морские верхнемеловые образования, подобные развитым в других частях Ферганы. Поэтому разделение северной красноцветной толщи на нижний и верхний мел не может быть пока произведено. Впрочем, принадлежность красноцветной толщи

вообще к мелу палеонтологически еще не доказана, хотя и является наиболее вероятной. В южной Фергане эта толща подстилается местами нижнеюрскими песчано-сланцевыми породами, а покрывается морским сеноманом. На Нарыне она покоится также на отложениях нижней и средней юры, а покрывается морским палеогеном. Сама же красноцветная толща лишена органических остатков.

Итак, мы можем говорить с уверенностью только о том, что базальтовый покров на р. Нарын подчинен нижней части красноцветной толщи, что здесь мы имеем дело не с пластовой интрузией, а именно с покровом, и что сама толща относится обычно к мелу. Следуя общепринятому взгляду на возраст красноцветной толщи, мы озаглавили нашу заметку „Меловой базальт в Фергане", но принуждены отметить, что отсутствие в составе этой толщи верхов юры не доказано.

Ниже приводится краткое описание части собранных здесь образцов пород, произведенное С. Ф. Машковцевым.

Обр. 2d (2.6 м от основания залежи). Структура местами пилотакситовая, местами микродолеритовая с редкими порфировыми вкрапленниками. В составе основной массы преобладают тонкие лейсты плагиоклазов, длиной в среднем 03—04 мм, судя по максимальным углам погасания в симметричной зоне $\perp$ (010) до 35°, относящиеся к лабрадорам. В промежутках между ними занимают место или рудные выделения или моноклинные пироксены слегка зеленоватого цвета, в виде отдельных кристалликов или в виде кучек мелких зерен. Местами интерстиции между этими минералами выполняет изотропное, прозрачное, только слегка окрашенное в желтовато-розовый цвет, неправильно трещиноватое вещество с преломлением меньше канадского бальзама. Это вещество может оказаться как стеклом, так и цеолитом (стеклу противоречит слишком светлый цвет для столь основной породы). Кроме того заметны ксеноморфные выделения бесцветного минерала с очень низким двупреломлением (приблизительно 0.005) крипто-радиально-лучистого строения, с преломлением также меньше канадского бальзама, представляющего несомненно одну из разновидностей цеолитов. Среди всех перечисленных минералов редко расположены совершенно разложенные фенокристаллы оливина (судить можно только на основании характерной для оливина формы кристаллов) размером до 1.5 мм. В настоящем виде эти кристаллы представляют по периферии непрозрачный рудный минерал. Внутренняя часть кристаллов состоит из красновато-желтого слюдоподобного минерала с довольно высоким двупреломлением с совершенной спайностью, с прямым погасанием. Коноскопически можно было убедиться, что угол о.о. отрицателен и по величине около 10°. Плеохроизм не резкий, но отчетливый. Этот минерал всего вероятнее относится к одной из разновидностей боулингита или иддингсита. Наряду с ним изредко заметно образование небольшого количества бесцветного и зеленого змеевикового и хлоритового минералов. Центр кристалла бывшего оливина как правило занят непрозрачным рудным веществом. Все рудные выделения, количество которых в породе не меньше 15% и многие из которых имеют форму лейст с отростками (сагенит), но нередко и идиоморфных кубиков, в отраженном свете представляются красно-бурыми окислами железа, обязанными окраской, вероятно, примеси титана и марганца. Очень редко в породе заметны выделения карбонатов, в общем же порода отличается своей свежестью и хорошей сохранностью и может быть отнесена к базальтам.

Обр. 2e (1.8 м от основания залежи). Картина под микроскопом та же, с тем отличием, что вторичный слюдоподобный минерал на месте разложенного оливина обладает интенсивно красным цветом и резким плеохроизмом. Большее развитие имеют хлорит-змеевиковые минералы. В одном случае цеолит можно было определить как натролит.

Обр. 2 (из различных частей покрова). Имеется два шлифа, оба дают приблизительно одну и ту же картину анальцимового базальта. В более ясном случае в породе заметны обильные, неправильной формы пятна изотропного минерала, слегка коричневого и бесцветного. И та и другая разновидности неправильно трещиноваты, и лишь иногда трещинки дают представление о прямоугольной спайности. Если в отношении коричневой разновидности можно подозревать не цеолит, а стекло, то в отношении прозрачной разновидности всего естественней отнести ее к анальциму. Собственно, и в первой разновидности (коричневой) есть зерна, в которых заметна прямоугольная трещиноватость, и если ее принять за спайность по грани куба, то соответствующий минерал можно принять за фоязит. В этом образце общее количество цеолитов не

менее 15%, и нередко особая разновидность их развивается на плагиоклазах. В остальном порода аналогична описанным раньше.

Подстилающими породами являются: обр. 2_1, красный песчаник, в составе которого видны округлые зерна кварца размером в среднем по 0.2—0.3 мм. вторичного кварцита размером до 2 мм. такие же кварцево-серицитовой сланцы и кремнисто-железистых пород. Все эти песчаники сцементированы кальцитом. Непосредственно под базальтом лежит, по полевому определению, красная глина обр. 2_2, сильно железистая, непрозрачная в шлифе, со значительным количеством вторичного тонкозернистого карбоната в виде отдельных зерен и жилок. Явных следов контактового метаморфизма в шлифе не заметно, лишь волнистую и округлую трещиноватость может быть можно отнести за счет обжига базальтом.

Обр. 2*. Включение в базальте из верхней половины П. М. песчанистый известняк. Отношение количества песчинок к перекристаллизованному карбонату в кальците приблизительно 1:3. Среди песчинок преобладают не вполне окатанные зерна кварца размером в среднем по 0.1 мм. такие же зерна бурого железняка и очень редко зерна полевого шпата, эпидота и роговика. Местами порода пропитана бурыми окислами железа.

Нефтяной геолого-разведочный институт.
Центральный геолого-разведочный институт.
Трест Средазнефть.

Поступило
4 III 1935.

GEOLOGIE

DER KRETAZISCHE BASALT IN FERGHANA

Von O. S. VIALOV, S. F. MAŠKOVCEV und G. I. ŠATOV

(Vorgelegt von *A. A. Borissiak, Mitglied der Akademie. d. 4. III. 1935*

ZUSAMMENFASSUNG

Im Vorliegenden werden die Lagerungsverhältnisse der Basalte besprochen, die von G. I. Šatov und O. S. Vialov in Ferghana am unteren Lauf des Flusses Naryn bei der Narynschen Steinkohlenlagerstätte entdeckt worden sind. S. F. Maškovcev hat die Beschreibung einiger Schliffe aus den hier gesammelten Gesteinen geliefert. Die Basaltausstriche sind Reste einer Decke, die sich im unteren Teil der rotfarbigen Kreideschichtenfolge abgelagert hat. Diese Masse wird von einer kohlehaltigen Schicht der Juraserie unterläuft und von marinem Paläogen mit typischer Fauna überdeckt. Es ist möglich, dass der unterste Teil der rotfarbigen Schichtenfolge zum obersten Jura gehört.

Eingegangen
d. 4. III. 1935.

ГЕОЛОГИЯ

О. Л. ЭЙНОР

ДЕТАЛЬНЫЙ СТРАТИГРАФИЧЕСКИЙ РАЗРЕЗ НАДУГЛЕНОСНОЙ ТОЛЩИ НИЖНЕГО КАРБОНА КИЗЕЛОВСКОГО РАЙОНА (УРАЛ)

(*Представлено академиком В. А. Обручевым 28 II 1935*)

В разрезе нижнего карбона западного склона Урала, как известно, различаются турнейский и визейский ярусы. Визейский ярус, достигающий в Кизеловском районе 600—700 м по мощности, подразделяется на угленосную свиту и вышележащую толщу известняков.

Известняки надугленосной серии нижнего карбона содержат типичную морскую фауну, богатую представителями брахиопод, кораллов и форминифер.

Первая попытка расчленить эту мощную толщу известняков сделана И. И. Горским [1]. Им выделены в составе рассматриваемой толщи около 400 м мощности три свиты — C_1^{2A}, C_1^{2B} и C_1^{2C}. В нижней свите C_1^{2A} отмечены три горизонта, отличающиеся главным образом количественным содержанием тех или иных форм.

Предлагаемая ниже схема расчленения надугленосной толщи основана на монографическом изучении фауны брахиопод из послойно собранного нами, но далеко не исчерпывающего материала, на определении кораллов и литологической характеристике толщи.

Нужно отметить, что объем свит и в известной мере их характеристика приближаются к схеме И. И. Горского.

Характеристика свит

В составе толщи известняков, заключенной между пластами песчано-глинистых пород угленосной свиты и слоями с богатой фауной хорошо среднекаменноугольного возраста, легко выделить три наиболее ясно различимые части, названные свитами. Нижняя свита C_1^{2A} с *Giganiella* представлена слоистыми серыми известняками и подчиненными им доломитами. По структуре наблюдаются тонкозернистые, обломочные, реже кристаллически зернистые и оолитовые разности.

В фаунистическом отношении свита характеризуется значительным распространением колониальных кораллов *Tabulata* и *Rugosa* и нескольких групп брахиопод — *Productus* (*Giganiella*) и *Productus* (*Linoproductus*).

Руководящими видами являются: *Linoproductus prolus* Roxay, *Linoproductus tenuistriatiformis* nov. sp., *Giganiella mirus* Frks, *Giganiella maximus* MCoy, *Giganiella giganteus* Martin, *Striatifera striatus* Fisch. var. x nov. var. etc.

Мощность свиты принимается в 200—250 м.

Свита C_1^{2B} со *Striatifera* представлена более светлыми серыми химически чистыми известняками с небольшим участием доломитов. Слоистость резко отчетливая, часто совершенно незаметная. Поверхности напластования неровные с развитием стилолитовых форм соприкосновения слоев. В некоторых пластах заметно брекчиевидное строение.

Фаунистически свита, по сравнению с нижележащей, бедна. Широкое распространение имеет *Productus* (*Striatifera*) *striatus* Fisch., var. β

nov. var., затем *Productus (Gigantella) Krasnopolskyi* nov. sp., *Pr. (Gigantella) latissimus* Sow., var. *giganteiformis* Lis., *Athyris planosulcata* Phill. etc. Часто встречаются *Cyathophyllum murchisoni* Ed. et. H., *Cyath. giganteum* Stuck.

Мощность свиты равна 150—180 м.

Верхняя свита C_1^{2C} представлена известняками и брекчией с прослоями доломитов.

Фаунистически она характеризуется большим распространением *Spirifer bisulcatus* Sow., var. *vulgaris* nov. var., затем *Productus (Gigantella) Krasnopolskyi* nov. sp. (в нижних слоях как и *Pr. margaritacenoides* nov. sp.), *Prod. (Thomasina) margaritacenoides* nov. sp., *Prod. (Striatifera) striatus* Fisch. var. β nov. var., *Prod. (Striatifera) striatus* Fisch. var. γ nov. var., *Prod. (Linoproductus) corrugatus* M'Coy, *Prod. (Dictyoclostus) zimmermanni* Pckln., *Athyris planosulcata* Phill. var. *adepressiora* nov. var., *Dielasma amygdaloides* Kon. etc.

И. И. Горский указывает [1], что здесь появляются *Derbya* sp., *Meekella* sp., *Schizodus* sp., весьма распространенные в вышележащей толще среднего карбона. Мощность свиты C_1^{2C} равна 40—50 м.

Суммарная мощность толщи колеблется в пределах от 350 до 430 м.

Характеристика отдельных горизонтов, в самых сжатых рамках, следующая.

Свита C_1^{2A}.

Горизонт C_1^{2A-I} с *Productus mirus* Frks, тесно связанный с угленосной толщей, отличается большим распространением *Rugosa*, *Tabulata* и продуктид. Часто встречаются *Productus (Gigantella) mirus* Frks (три разновидности), являющиеся руководящими формами, *Prod. (Linoproductus) probus* Rotay, *Prod. (Linoproductus) tenuistriatiformis* nov. sp., *Lithostrotion portlocki* Ed. et. H., *Lit. basaltiforme* Phill., *Lit. caespitosum* Mart., *Lit. junceum* Flem., *Syringopora ramulosa* Gold., *Syr. parallela* etc.

Мощность горизонта 40—60 м.

Горизонт C_1^{2A-II} с *Productus maximus* M'Coy содержит в основном ту же, но обедненную в отношении количества особей коралловую фауну и довольно многочисленных брахиопод. Отметим *Lithostrotion irregulare* E. et H., *Lit. affinae* Flem., *Syringopora ramulosa* Gold., *Syr. parallela* Fisch., *Cyathophyllum murchisoni* Ed. et H., *Productus (Gigantella) trapecoides* nov. sp., *Pr. (Gigantella)* aff. *hemisphaericus* Sow., *Pr. (Linoproductus) probus* Rot., *Spirifer calcaratus* M'Coy, *Spir.* aff. *darwinii* Morris, *Syringothyris cuspidatus* Mart. cf. mut. *cuspidata* North., *Athyris variabilis* Moeller etc.

Руководящими формами являются: *Prod. (Gigantella) maximus* M'Coy, *Pr. (Gig.) trapecoides* nov. sp. Значительным распространением пользуется *Prod. tenuistriatiformis* nov. sp., редко встречающийся в C_1^{2A-I}, и *Prod. striatus* Fisch. var. α — β. Мощность 50—80 м.

Горизонт C_1^{2A-III} с *Productus giganteus* Mart., более бедный фаунистически нежели нижележащие, содержит руководящие виды: *Prod. (Gigantella) giganteus* Mart., *Pr. (Gigantella) gigantoides* Pckln., *Pr. (Gigantella) giganteoplanus* nov. sp. Часто встречаются *Prod. (Striatifera) striatus* var. α nov. var., *Chonetes (Daviesiella)* aff. *comoides* Sow., *Spirifer gorskyi* nov. sp., *Lonsdaleia floriformis* Flem., *Chaetetes radians* etc.

Мощность 40—60 м.

Горизонт C_1^{2A-IV} с *Martinia glabra* Mart., литологически ясно выделяется из остальных. Он представлен темными тонкослоистыми битуминозными и кремнистыми известняками, заключающими в громадном коли-

честве *Spirifer (Martinia) glaber* Mart. sensu stricto (однако мелкие формы) и различных *Productus (Dictyoclostus)*.

Наиболее распространены *Dictyoclostus sulcatus* Sow., *Dict. concinnus* Sow., *Dict.* cf. *antiquatus* Sow. Редко встречаются *Productus (Gigantella)* aff. *giganteus* Mart. etc.

Мощность 40—60 м.

Свита C_1^{2B}.

Горизонт C_1^{2B-I} брекчиевидных известняков состоит из светлых известняков, желтоватых доломитов и известняково-доломитовой брекчии. По фаунистическим признакам, в отличие от литологических, горизонт плохо отличается от вышележащего. В нем встречены: *Productus (Striatifera) striatus* Fisch. var. β, *Prod. (Dictyoclostus)* cf. *concinnus* Sow., *Spirifer (Squamularia) lineatus* Mart., *Chonetes* aff. *comoides* Sow., *Chaetetes radians* Fisch., *Dibunophyllum*.

Мощность 30—45 м.

Горизонт C_1^{2B-II} сложен светлыми чистыми известняками. В нем определены: *Productus (Striatifera) striatus* var. β, *Prod. (Linoproductus) corrugatus* M'Coy, *Prod. (Dictyoclostus)* cf. *zimmermanni* Peklo., *Cyathophyllum murchisoni* E. et H., *Cyathophyllum giganteum* Stuck., *Dibunophyllum* aff. *turbinatum* Thom.

Мощность 25—40 м.

Горизонт C_1^{2B-III} сложен преимущественно массивными светлыми известняками с доломитизированными прослоями.

Фаунистически он довольно богат. Руководящее значение имеют: *Productus (Gigantella) latissimus* Sow. var. *giganteiformis* Lis., *Pr. (Gigantella) krasnopolskyi* nov. sp., *Pr. (Gigantella) coartare* nov. sp., *Pr. (Thomasina) margaritacenoides* nov. sp.

Весьма распространены: *Prod. (Striatifera) striatus* var. β, *Athyris planosulcata* Phill. var. *adepressiora* nov. var., *Athyris globularis* Phill., *Cyathophyllum murchisoni* Ed. et H., *Cyat. giganteum* Stuck.

Мощность 60—70 м.

Верхняя свита, имеющая небольшую мощность, на свиты не расчленена.

Сопоставление кизеловского разреза с зональным расчленением нижнего карбона в других районах, в значительной степени предположительное, сведено в виде прилагаемой таблицы.

Наиболее близки к нему разрезы по западному склону Урала. На восточном склоне мы находим аналогов всей толще надугленосных отложений нижнего карбона, хотя фациальные отличия делаются более значительными.

Труднее производить сопоставление с Подмосковным бассейном. В кизеловском разрезе мы не встречаем слоев, которые могли бы соответствовать нижним слоям тульского горизонта, в верхней своей части отвечающего основанию свиты C_1^{2A}.

Серпуховский ярус параллелизуется со свитой C_1^{2B}. Свита C_1^{2C} не встречает соответствующих ей по фауне слоев в Подмосковном бассейне, где в этот момент, повидимому, протекала континентальная фаза.

В разрезе нижнего карбона Донбасса по А. П. Ротаю [3] рассматриваемой толще отвечают горизонты, начиная с C_1^{2sc} и кончая $C_1^{7_1}$.

Сопоставление надугленосной толщи Кизеловского района с разрезом карбона англо-бельгийского бассейна было сделано в общих чертах

Таблица сравнительного сопоставления разреза верхней части нижнего карбона Кизеловского района с разрезами в других районах

Table of Comparison of a Section of Upper Parts of Lower Carboniferous of Kizel District with similar Sections of Other Districts

Кизеловский район Kizel District	Южный Урал, Кизылский район (по Либровичу) South Ural, Kizyl District (after Librovič)	Подмосковный бассейн (по Швецову и Сарычевой) Moscow Basin (after Švecov and Saryčeva)	Донбасс (по Ротаю) Donets Basin (after Rotai)	Англо-бельгийский бассейн (по Вогану, Деленину и другим) Anglo-Belgium Basin (after Vaughan, Delepine, and others)
			$C_1^{7_2}$	Средний карбон Middle Carboniferous
Свита C_1^{2c}, со *Spirifer bisulcatus* Series C_1^{2c} with *Spirifer bisulcatus*	Кизылская свита Подсвита C_1f Kizyl series Subseries C_1f		$C_1^{7_1}$	
Свита C^{2B}, со *Striatifera* Series C^{2B} with *Striatifera* $C_1^{2B—III}$	Подсвита C_1e Subseries C_1e	Серпуховский ярус Serpukhov stage	$C_1^{6_2}$ $C_1^{6_1}$	Намюрский ярус Namurian stage
$C_1^{2B—II}$			$C_1^{5_2}$ $C_1^{5_1}$	Визейский ярус Visean stage and Joredalian
$C_1^{2B—I}$				
Свита C_1^{2A} с *Gigantella* Series C_1^{2A} with *Gigantella* $C_1^{2A—IV}$	Подсвита C_1d Subseries C_1d	Окский ярус (алексинский и веневский горизонты) Oka stage (Venev and Alexin horizons)	C_1^4	D_2
$C_1^{2A—III}$	Подсвита C_1h Subseries C_1b			
$C_1^{2A—II}$	Подсвита C_1a Subseries C_1a	Тульский горизонт Tula horizon	C_1^3	D_1
$C_1^{2A—I}$			$C_1^{2\delta c}$	

И. И. Горским, установившим верхневизейский ее возраст (1). По нашим представлениям сопоставление с зональной схемой англо-бельгийского карбона принимает следующий вид.

К D_1 относятся горизонты $C_1^{2A—I}$ и $C_1^{2A—II}$, содержащие общий с этой зоной список кораллов и некоторые типичные виды брахиопод (*Productus maximus* M'Coy etc.)

Зоне D_2 отвечают горизонты $C_1^{2A—III}$ и $C_1^{2A—IV}$. Характерные формы: *Productus giganteus* Mart. (sensu stricto), *Pr. antiquatus* Sow., *Prod. sulcatus* Sow., *Lonsdaleia floriformis* Flem. etc.

Свита C_1^{2B}, в большей своей части, отвечает D_3 и D_γ Joredelian англо-бельгийского карбона.

Свита C_1^{2C} и фаунистически связанный с ней верхний горизонт свиты C_1^{2B} отложены, повидимому, в намюрский век. В этом убеждает как то обстоятельство, что выше лежат слои, содержащие среднекаменноугольную фауну харистит, так и косвенные сопоставления. Л. С. Либрович (2) относит к намюрскому ярусу свиты C_1^{2C} Алапаевского и C_1^{f} Кизылского районов, а их в свою очередь есть все основания сопоставлять со свитой C_1^{2C} Кизела.

Верхние слои C_1^{2C} со *Spirifer bisulcatus* Sow. var. *vulgaris* nov. var., в которых эта форма приобретает толстые зубные пластинки и носит уже характер *Choristites*, следует относить к среднему карбону в том объеме, какой ему дается С. В. Семихатовой (4).

Уральский научно-исследовательский
геолого-разведочный институт.
Свердловск—Ленинград.

Поступило
28 II 1935.

GEOLOGY

A DETAILED STRATIGRAPHICAL SECTION OF THE SUPER-CARBONIFEROUS OF THE KIZEL DISTRICT (URALS)

By O. L. EINOR

(*Communicated by V. A. Obručev, Member of the Academy, 28. II. 1935*)

SUMMARY

The author has examined the fauna of brachiopods and partly of corals in the limestone series of the Visean and Namurian stages of the Lower Carboniferous of the Kizel District on the western slope of the Urals. In the section of the Lower Carboniferous of the Kizel district I. I. Gorskij (1) separates Tournaissian stage (limestones), Lower Visean coal-bearing series (sandstones, schists, and coal), and Upper Visean limestone series. The latter (approximately 400 m thick) is divided by the author into three series or eight horizons. Subdivisions introduced by the author are as follows (in ascending order):

Series C_1^{2A} with *Gigantella* is characterized by the distribution of various forms of *Productus (Gigantella)* and *Productus (Linoproductus)*. A considerable number of corals *Rugosa* and *Tabulata* is to be met with.

Series C_1^{2B} with *Stratifera* contains a great number of *Productus (Stratifera) striatus* Fischer var. β nov. var.; *Productus (Gigantella) krasnopolskyi* nov. sp., *Prod. (Gigantella) latissimus* Sow. var. *giganteiformis* Lis., *Athyris planosulcata* Phill., *Cyathophyllum murchisoni* Ed. et H., etc., are often met with.

Series C_1^{2C} with *Spirifer bisulcatus* Sow., var *vulgaris* nov. var. contains besides this leading form also *Productus (Gigantella) krasnopolskyi* nov. sp., *Prod.* (*Striatifera*) *striatus* Fischer var. γ, etc.

In the first series four horizons are to be distinguished, in the second three, whereas the last, owing to its insignificant thickness, is not divided.

Series C_1^{2A}. Horizon C_1^{2A-I} with *Productus (Gigantella) mirus* Frks, numerous *Lithostration*, etc.

Horizon C_1^{2A-II} with *Productus (Gigantella) maximus* M'Coy.

Horizon C_1^{2A-III} with *Productus (Gigantella) giganteus* Mart.

Horizon C_1^{2A-IV} with *Martinia glabra* Mart.

Horizon C_1^{2B-I} of breccia-like limestones.

Horizon C_1^{2B-II} contains rare *Productus (Striatifera) striatus* Fisch. var. β nov. var., *Cyathophyllum giganteum* Stuck., etc.

Horizon C_1^{2B-III} with *Productus (Gigantella) latissimus* Sow. var. *giganteiformis* Lis.

The author refers C_1^{2A-I} and C_1^{2A-II} horizons to the zone D_1 of Anglo-Belgium Basin.

C_1^{2A-III} and C_1^{2A-IV}, to D_2.

Series C^{2B} is almost completely similar to D_2 and D_y Joredalian.

Series C_1^{2C} was deposited, according to the author's opinion, in Namurian age. Its upper beds, where *Spirifer bisulcatus* acquires thick dental plates of *Choristite* type, belong, according to the viewpoint of Russian authors (4), to the Middle Carboniferous.

Uralian Geological
and Prospecting Institute.
Sverdlovsk—Leningrad.

Received
28. II. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] И. И. Горский. Об угл. отл. зап. скл. Урала, Тр. ВГРО (1932). I. Gorskij. Geol. Sketch of Kyzel Coal-Bearing Region (Urals), Mem. Geol. and Prosp. Serv. USSR (1932). [2] Л. С. Либрович, Зап. Всеросс. мин. общ., 2-я серия, ч. LXIII, № 1 (1934). L. S. Librovič, Mém. Soc. Russe Minéral., ser. 2, vol. LXIII, № 1 (1934). [3] А. П. Ротай, Тр. ГГРУ, вып. 73 (1931). A. Rotai, Trans. Geol. Serv. USSR, fasc. 73 (1931), [4] С. В. Семихатова, Пробл. сов. геол., т. III, № 8 (1934). S. V. Semichatova, Prob. of Soviet Geol., vol. III, № 8 (1934).

Академик П. П. ЛАЗАРЕВ

О ДЕЙСТВИИ КОНДЕНСАТОРНОГО РАЗРЯДА С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ИОННОЙ ТЕОРИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ

§ 1. Как показали мои исследования, при коротких воздействиях электрического тока на возбудимые ткани, имеющие большое сопротивление, на полупроницаемых перегородках, удовлетворяется уравнение

$$\frac{dC}{dt} = \nu i, \qquad (1)$$

где C — концентрация возбуждающих ионов, ν — постоянная и i — мгновенная сила тока. Если мы имеем апериодический конденсаторный разряд, то

$$i = i_0 e^{-\beta t}, \qquad (2)$$

где i_0 и β — постоянные. Вставляя (2) в (1), находим

$$\frac{dC}{dt} = \nu i_0 e^{-\beta t}.$$

Интегрируя это уравнение, имеем $C = B - \frac{\nu i_0}{\beta} e^{-\beta t}$.

Пусть при $t = 0$ $C = C_0$, тогда $_0 = B - \frac{\nu i_0}{\beta}$ и $B = C_0 + \frac{\nu i_0}{\beta}$, откуда

$$C = C_0 + \frac{\nu i_0}{\beta}\left\{1 - e^{-\beta t}\right\}.$$

Минимальное возбуждение ткани получается, когда $C - C_0$ достигает определенной порожной величины A. Таким образом при пороге возбуждение

$$C - C_0 = A = \frac{\nu i_0}{\beta}\left\{1 - e^{-\beta t}\right\}.$$

Минимальное возбуждение при полном разряде ($t = \infty$) получается, если

$$A = \frac{\nu i_0}{\beta}. \qquad (3)$$

§ 2. При действии короткого постоянного тока удовлетворяется также уравнение (1), где $i = i_0 = \text{const}$. Тогда, после интегрирования (1), имеем

$$C = B + \nu i_0 t.$$

Пусть при $t = 0$, $C = C_0$, тогда $B = C_0$ и $C - C_0 = \nu i_0 t$.

При пороге возбуждения $C - C_0 = A$ и

$$A = \nu i_0 t. \qquad (4)$$

§ 3. Сравнивая (3) и (4), замечаем, что конденсаторный разряд, при котором начальная сила тока равна i_0, и постоянный ток, сила которого i_0, дадут одинаковое возбуждающее действие, выражаемое величиной A, если $\nu i_0 t = \frac{\nu i_0}{\beta}$ или $t = \frac{1}{\beta}$.

Чем больше затухание переменного тока, зависящее от β, тем меньше время действия t соответствующего постоянного тока.

Институт физических методов лечения
им. И. М. Сеченова. Севастополь.
Институт экспериментальной медицины.
Отделение биофизики.

Поступило
10 II 1935.

BIOPHYSIQUE

SUR L'ACTION D'UNE DÉCHARGE DE CONDENSATEUR AU POINT DE VUE DE LA THÉORIE IONIQUE DE L'EXCITATION

Par P. P. LAZAREV (LASAREFF), de l'Académie

RÉSUMÉ

§ 1. L'auteur montre que d'après la théorie ionique de l'excitation la concentration C des ions excitants varie selon la loi

$$\frac{dC}{dt} = \nu i, \tag{1}$$

où ν est une constante et i l'intensité du courant électrique.

§ 2. Si l'on observe une décharge d'un condensateur, i varie de la façon suivante:

$$i = i_0 e^{-\beta t}, \tag{2}$$

où i_0, β sont des constantes et t le temps.

Après substitution de (2) dans (1) et intégration on a

$$C - C_0 = \frac{\nu i_0}{\beta}\{1 - e^{-\beta t}\},$$

on admet que pour $t = 0$ la valeur de $C = C_0$.

La valeur maximum de $C - C_0 (t = \infty)$ est égale à $C - C_0 = \frac{\nu i_0}{\beta}$.

Si l'on observe l'excitation liminaire, $C - C_0$ doit être égale à une concentration définie A ($C - C_0 = A$). Nous avons donc pour l'excitation minimum

$$A = \frac{\nu i_0}{\beta}. \tag{3}$$

§ 3. Pour le courant ayant l'intensité constante i_0 nous avons d'après la formule (1)

$$C = B + \nu i_0 t.$$

Si avec $t = 0$ la concentration $C = C_0$ nous avons $C - C_0 = \nu i_0 t$ et pour l'excitation liminaire

$$A = \nu i_0 t. \tag{4}$$

§ 4. La comparaison de (3) et (4) nous conduit pour des i_0 identiques à l'expression

$$t = \frac{1}{\beta},$$

ce qui donne la condition de l'excitation identique avec un courant de courte durée (valeur t) et avec une décharge de condensateur $\left(\text{valeur } \frac{1}{\beta}\right)$.

Institut de Setschenow. Sébastopol.
Institut de Gynécologie et d'Obstétrique. Leningrad.
Institut de Médicine expérimentale.
Section de Biophysique.

Manuscrit reçu
le 10. II. 1935.

ГЕНЕТИКА

Д. КОСТОВ и И. А. АКСАМИТНАЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИПЛОИДНЫХ РАСТЕНИЙ

IX. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДИПЛОИДНЫХ РАСТЕНИЙ И ИХ АВТОТЕТРАПЛОИДОВ

(*Представлено академиком Н. И. Вавиловым 1 II 1935*)

Цитогенетические анализы диплоидов и автотетраплоидов *Solanum lycopersicum* ([6, 7, 8]) и *Petunia* ([3, 5]) показали, что тетраплоиды отличаются от диплоидов не только числом хромозом, но и другими признаками. Удвоение хромозом сопровождается увеличением размера клеток тетраплоидов, но не точным удвоением, как это получилось с количеством хроматинового вещества и числом генов. Другими словами отношение $\frac{\text{хроматин}}{\text{цитоплазма}}$ $\left(\text{т. е. } \frac{\text{гены}}{\text{объем клетки}}\right)$ в диплоидах и тетраплоидах не точно одно и то же.

Можно было ожидать, что увеличение объема клеток приведет к увеличению тетраплоидного растения. Это имело место для тетраплоидов петунии, тогда как тетраплоиды томатов, хотя и обладают более крупными клетками, но растения были лишь незначительно больше, чем диплоидные. Таким образом увеличение всего растения тетраплоида томатов, а также и некоторых его органов, не пропорционально удвоению числа хромозом. Тетраплоиды приобрели некоторые новые свойства, напр. листья их имели более неровную поверхность. Все эти различия показывают, что тетраплоиды характеризуются не только двойным числом хромозом, но и другими новыми свойствами.

На основании этих данных возникает принципиальный вопрос: сопровождаются ли морфологические различия и изменения отношения $\frac{\text{хроматин}}{\text{цитоплазма}}$ $\left(\text{т. е. } \frac{\text{гены}}{\text{объем клетки}}\right)$ количественными различиями в содержании основных химических веществ диплоидов и тетраплоидов?

Для изучения этого вопроса мы собирали листья диплоидов томатов Micado и их тетраплоидов 26 VIII 1934 г. и листья диплоидов *Petunia* и их тетраплоидов 5 X 1934 г. Данные анализа приведены в таблице и представляют собой средние из параллельных определений, кроме процента белкового азота (3.27) у диплоида *Petunia*, где материал для повторного определения был испорчен.

Определение содержания химических веществ произведено методами, описанными при анализе гибридов F_1 и их амфидиплоидов ([4]). Данные, полученные при анализе диплоидов и тетраплоидов томатов и *Petunia*, отличаются, поэтому мы будем о них говорить отдельно.

Следует упомянуть, что за пять дней до сбора материала *Petunia* температура ночью упала ниже нуля, поэтому листья были слегка повреждены. Однако представляется мало вероятным, чтобы это сильно отразилось на химическом составе растений, принимая во внимание, что диплоиды и тетраплоиды находились в одинаковых окружающих условиях. Сравнивая данные, полученные при анализе диплоидов и тетраплоидов *Petunia*, мы видим некоторую разницу только в содержании золы; у диплоидов ее несколько меньшее количество. Правда несколько большее количество белка мы имеем у диплоида *Petunia*, но, как мы уже упоминали, эта цифра не очень достоверна. Таким образом соотношения между основными химическими веществами в тетраплоидах *Petunia* очень близки

	% на абсолютно сухой вес — % of the dried substances										
	Влажность Water content	Сырая зола Ashes	Общий азот Total nitrogen	Белковый азот Nitrogen of the proteins	Белок Proteins	Углеводы до гидролиза Carbohydrates before hydrolysis	Углеводы послегидролиза Carbohydrates after hydrolysis	Крахмал Starch	Гемицеллюлоза Hemicellulose	Сырая клетчатка Cellulose	Соланин Solanine
S. Lycopersisum „Mikado“ 2 *n*	90.37	24.80	4.28	3.49	21.78	1.43	1.53	2.02	12.99	9.38	0.6113
S. Lycopersisum „Mikado“ 4 *n*	91.26	21.10	5.33	3.82	23.85	2.39	2.31	0.84	10.79	8.98	0.6189
Petunia 2 *n*	—	20.60	3.47	3.27	20.44	2.43	2.57	1.81	12.11	8.13	—
Petunia 4 *n*	—	22.50	3.86	2.75	17.19	2.75	2.79	1.72	11.60	8.79	—

к соотношениям, найденным в диплоидах, и наряду с этим мы имеем пропорциональное увеличение объема тетраплоида и увеличение всех органов и элементов по сравнению с диплоидами. Возможно, что эти два процесса находятся во взаимной связи. Диплоиды и тетраплоиды томатов различаются по химическому составу несколько более заметно, чем *Petunia*.

Тетраплоиды содержат больше воды, чем диплоиды, подобно амфидиплоидам в отношении гибридов F_1 [4], и меньше золы. Большее содержание общего азота и белка в тетраплоидах может быть связано с увеличением размеров клеток, а значит и количества цитоплазмы. Диплоиды содержат меньше углеводов до гидролиза, чем тетраплоиды, и больше крахмала и гемицеллюлоз. Цитологические исследования [8] показали, что диплоиды имеют несколько более крупные пластиды, чем тетраплоиды; может быть здесь есть связь между этими элементами. Количество соланина в диплоидах и тетраплоидах приблизительно одинаково.

Такого рода исследования были проведены теми же авторами [4] у гибридов F_1 и их амфидиплоидов у *Nicotiana*, Крен и Зильва [1, 2] в исследовании содержания витамина С в триплоидах и диплоидах яблок и Сансом и Зильва [9] в исследовании содержания витамина С в диплоидах и тетраплоидах томатов. Они нашли, что триплоиды яблок и тетраплоиды томатов содержат больше витамина С, чем диплоиды.

Количественные различия в химическом составе у диплоидов и тетраплоидов томатов, коррелирующие с данными, полученными при сравнительном морфологическом и цитогенетическом исследовании, представляют большой интерес с точки зрения эволюции. Тетраплоиды, которые происходят от диплоидов удвоением числа хромозом, типа тетраплоидов томатов, представляют несколько новую дифференцированную систему, и дальнейшая филогенетическая дифференциация в такой новой органической системе должна итти в другом направлении, чем у диплоидных форм, даже если они развиваются в одинаковых условиях. Другими словами, эволюционные процессы у них будут протекать иначе, поскольку они отличаются морфологически, цитогенетически и биохимически.

Институт генетики.
Академия Наук СССР. Москва.

Поступило
1 II 1935.

STUDIES ON THE POLYPLOID PLANTS

By D. KOSTOFF and I. A. AXAMITNAJA

IX. CHEMICAL ANALYSIS OF DIPLOID AND THEIR AUTOTETRAPLOID PLANTS

(*Communicated by N. I. Vavilov, Member of the Academy, I. II. 1935*)

Cytogenetical analysis of the diploid and autotetraploid tomatoes ([6, 7, 8]) and *Petunia* ([3, 5]) showed that the tetraploids differ from the diploids not merely in their chromosome numbers but in many other ways. The chromosome doubling is connected with the increase of the size of the cells in the tetraploids, although the volume of the cells in the tetraploids is usually not exactly doubled like the chromatin substance and the number of the genes. In other words, the $\frac{\text{chromatin}}{\text{cytoplasm}}$ ratio $\left(\text{also } \frac{\text{genes}}{\text{cell volume}} \text{ ratio}\right)$ in the diploids and in the tetraploids is not exactly the same.

One might expect that the increase of the size of the cells should ultimately lead to an increase of the size of the tetraploid plants. This was the case with the tetraploid *Petunia* but not with the tetraploid tomatoes. The tetraploid tomatoes had larger cells, but the plants were not noticeably larger than the diploids. In other words, the size of the tetraploid tomato plants did not proportionally increase with the doubling of the chromosomes. Many organs of the tetraploids were larger than those of the diploids, but they were not twice as large as those of the diploids. The tetraploids had even some new characters, as for example, more uneven surface of the leaves than the diploids.

All these differences showed that the tetraploids are characterized not only with the double chromosome number but they can be distinguished from the diploids by a series of characteristics.

On the basis of these statements a question arises, namely: are the morphological differences and the changed $\frac{\text{chromatin}}{\text{cytoplasm}}$ ratio $\left(\text{i. e. } \frac{\text{genes}}{\text{cell volume}} \text{ ratio}\right)$ accompanied with certain q u a n t i t a t i v e differences in the principal chemical compounds which contain the diploids and the tetraploids?

In studying this question, we collected leaves from the diploids and their tetraploids tomatoes (Micado) on August 26, 1934, and from *Petunia* diploids and their tetraploids on October 5, 1934. All plants grew under the same external conditions. Two parallel analyses were carried out, and the results ere reported in the above table (p. 294). Only the percentage of the nitrogen of the proteins in the diploid *Petunia* (3.27) represents a number directly obtained from a single sample, because the material of the parallel analysis was spoiled. It should de noted here that no noticeable differences of the analysis of both samples of each diploid and tetraploid plant were to be found.

The determination of the content of various chemical compounds was made by the methods applied before in analysing the F_1-hybrids and their amphidiploids ([4]). The data obtained in analysing the diploid and the tetra-

ploid tomatoes differ from those of the diploid and tetraploid *Petunia*, therefore we shall discuss them separately.

Comparing the data obtained in analysing the diploid and the tetraploid *Petunia*, we see only some difference in the content of the ashes, the diploids having a smaller amount, while the diploid tomatoes have a higher content of the same substances.

The larger amount of the proteins in the diploid *Petunia* cannot be seriously considered here, because it is calculated from the protein-nitrogen content, the amount of which was determined after analysing a single sample.

Thus the proportion between the principal chemical compounds in the tetraploid *Petunia* is, generally speaking, preserved and reminds of the proportion found in the diploids. This is in harmony with the proportional increase of the size of the tetraploids and of the increase of all organs and elements. The proportional increase of the organs and of the whole size of the tetraploid *Petunia* in connexion with the doubling of the chromosomes are probably in connexion with the preservation of the mutual relations of the content of the principal chemical compounds, as found and reported here.

The results obtained from the analysis of the diploid and tetraploid tomatoes are quite different. The tetraploids contain more water than the diploids similarly to the amphydiploids (4) in relation to the F_1-hybrids. Diploids contain, on the other hand, more ashes than the tetraploids. Tetraploids have more nitrogen and proteins than the diploids, probably because they have larger cells and obviously more cytoplasm. Diploids have less carbohydrates before the hydrolysis than the tetraploids and more starch. The cytological investigations (8) showed that the diploids have somewhat larger plastids than the tetraploids. May be there is a connexion between these elements.

Diploids have somewhat more cellulose and hemicellulose than the tetraploids, as it ought to be expected, because the former have smaller cells than the latter. The same factor seems to be responsible for the greater water content in the tetraploids. The amount of solanine in the diploids is about the same as that in the tetraploids.

Such kind of studies were reported by the same authors in investigating F_1-species hybrids and their amphidiploids (4) in *Nicotiana*, by Crane and Zilva (1, 2) in studying the vitamine C content in triploid and diploid apples, and by Sansome and Zilva (9) in investigating the vitamine C content in diploid and tetraploid tomatoes. They found that triploid apples and the tetraploid tomatoes contain more vitamine C than the diploid forms.

The quantitative differences concerning various substances of the diploid and tetraploid tomatoes correlated with the data obtained from the comparative morphological and cytogenetical studies represent a great interest from the evolutionary point of view.

The tetraploids which originate from diploids by chromosome doubling in the latter, of the type of tomato tetraploids, represent a somewhat newly differentiated system. Further philogenetical differentiations in such a new organic system, different from the diploid forms, should proceed in a somewhat different direction from that of the diploids, even when propagated under similar environmental conditions. In other words, the evolutionary processes will proceed differently in the tetraploids, since they differ morphologically, cytogenetically, and biochemically from the diploids.

It should be added here that the quantitative chemical changes in the organisms as a result of polyploidy, might be also accompanied with certain qualitative changes. Further investigations may throw light on this problem.

The present chemical investigations were carried out in the Biochemical Laboratory of the Institute of Plant Industry, Leningrad. We are greatly indebted to Prof. N. N. Ivanov, Director of the Laboratory, for kind hospitality and for suggestions.

Institute of Genetics,
Academy of Sciences of the USSR.
Moscow.

Received
1. II. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Crane and Zilva, J. Pom. Hort. Sci., **9**, 228, 1931. [2] Crane and Zilva, Bioch. J., **26**, 177, 1932. [3] Kostoff, Zellforsch., **10**, 783, 1930. [4] Kostoff and Axamitnaja, C. R. Acad. Sci. USSR, v. I, № 5, 1935. [5] Kostoff and Kendall, Journ. Genet., **24**, 65, 1931. [6] Kostoff and Kendall, Science, **76**, 144, 1932. [7] Kostoff and Kendall, Archiv f. Microbiol., **4**, 487, 1933. [8] Kostoff and Kendall, Gartenbauwissenschaft, **9**, 20, 1934. [9] Sansome and Zilva, Biochem. J., **27**, 1935, 1933.

ГЕНЕТИКА

Л. П. БРЕСЛАВЕЦ

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЕ ОПЛОДОТВОРЕНИЕ КОНОПЛИ

(Представлено академиком Н. И. Вавиловым 20 III 1935)

Исследование пыльцевых зерен у двадцати сортов конопли, произведенные летом 1933 г., показали, что у многих сортов размеры пыльцевых зерен колеблятся в очень широких пределах ([1]). Опыты по искусственному проращиванию показали, что большинство этих пыльцевых зерен способно прорастать, и, следовательно, они жизнеспособны и можно было попробовать поставить опыты по дифференциальному оплодотворению конопли, т. е. по опылению рылец пыльцевыми зернами различной величины. В литературе нам известно несколько таких опытов. Один из них принадлежит Сакамура и Стоу. Эти авторы путем выращивания *Gagea lutea* при повышенной температуре наблюдали среди пыльцевых зерен такие, которые в два раза превосходили своей величиной нормальные. Пыльцевые зерна различной величины наносились на рыльца разных растений, в результате таких опылений было получено много семян, но о судьбе их потомства нам ничего до сих пор не известно ([7]). Другой опыт был поставлен де-Моль с более определенными результатами. Опыляя рыльца диплоидных гиацинтов многоядерной пыльцей, автор получал триплоидное потомство ([5]). Результаты опытов де-Моль делали наш опыт особенно интересным, так как если бы нам удалось получить триплоидную коноплю, мы могли бы надеяться изменить у нее половое состояние. Но сразу перед нами встала трудность разделения пыльцевых зерен у конопли по величине. Вышеназванные авторы имели дело с растениями, пыльцевые зерна которых очень крупны. Их можно отобрать при помощи препаровальной иглы при слабом увеличении микроскопа или по методу сухой

иглы, как предлагает Ханна (4). Но у нас дело обстояло гораздо сложнее, так как пыльцевые зерна конопли чрезвычайно мелки.

Прежде всего, конечно, пришло на мысль разделить пыльцевые зерна при помощи шелковых сит, но диаметр самых крупных пыльцевых зерен конопли не превышал 60 μ, тогда как самые частые шелковые сита, которые были у нас под руками, имели диаметр сетки, равный 120 μ, так что все пыльцевые зерна проваливались через них. Следующая наша попытка разделить пыльцевые зерна по их удельному весу имела не больше успеха. Мы пробовали их разделить при помощи центрифуги, как в сухом виде, так и в 15% растворе тростникового сахара, а также при помощи взвеси в таком же растворе в очень узких пробирочках. Но пробы пыльцевых зерен, осторожно взятых, как вверху, так и внизу пробирок, содержали пыльцевые зерна всех размеров — от самых крупных до самых мелких. Следовательно, пыльцевые зерна конопли слишком мелки и слишком легки, чтобы их можно было разделить вышеуказанными способами.

Оставалось прибегнуть к микроманипулятору. Этот сложный, на первый взгляд, метод оказался самым простым и надежным. Того же мнения держится и Quintanilha, который применял микроманипулятор для выделения спор грибов. Он пишет: „Употребление микроманипулятора делает работу не только более быстрой, но, главным образом, более легкой“ (6).

Метод, применяемый нами, состоял в следующем: на сухом предметном стекле рассыпались пыльцевые зерна из одного пыльника, по возможности на большом расстоянии друг от друга. Это предметное стекло помещалось на столик микроскопа, вставленного в микроманипулятор. Затем в муфточку микроманипулятора мы вставляли либо швейную стальную иголку либо тончайшую стеклянную иголочку, вытянутую на микрогорелке. Перед тем как подводить иголки к пыльцевым зернам, мы погружали их в сахарный раствор агар-агара (15 г сахара + 0.5 г агара в 100 см³ воды), чтобы сделать их липкими и этим обеспечить прилипание пыльцевых зерен. Мы старались всегда подводить иголки так, чтобы пыльцевые зерна прилипали к боковой стороне иголки, а не к острию, так как иначе мы рисковали проткнуть пыльцевое зерно и сделать его этим негодным для дальнейшего опыта. Но налипшие на иголку пыльцевые зерна нельзя было просто стряхнуть с нее, поэтому в том случае, если мы употребляли стальную иголку, мы заготовляли приемники для отобранных пыльцевых зерен. На трех покровных стеклышках мы помещали крошечные кубики из застывшего агар-агара с сахаром, стеклышки нумеровались тушью цифрами — 1, 2, 3, так как мы делили для дифференциального оплодотворения пыльцевые зерна на три группы по величине их диаметра: 1) от 42 до 53, 2) от 29 до 39 и 3) от 16 до 24 μ. Когда приемники для пыльцевых зерен были готовы, а пыльцевые зерна рассыпаны на стекле под микроскопом, игла подводилась при помощи винтов микроманипулятора к пыльцевому зерну желаемой величины. Мы могли очень точно отобрать пыльцевые зерна, так как в окуляр Цейсса (× 20) вставлялся микрометр. Как только иголка микроманипулятора приходила в соприкосновение с пыльцевым зерном, последнее прилипало к ней, и нам легко удавалось его снять со стекла. Затем мы выдвигали иголку из под микроскопа подносили к ней приемник, втыкали в кубик, находящийся на нем, иголку и быстро ее выдергивали обратно. Пыльцевое зерно оставалось в приемнике, что всегда контролировалось под микроскопом. Иголку вновь подвигали под микроскоп. Очень быстро приобрелись навыки налеплять на иголку не одно пыльцевое зерно, а несколько, разумеется, одной и той же величины. Когда в кубике набиралось 8—10 зерен,

мы считали, что этого количества достаточно для оплодотворения одного женского цветка. Стеклышко с кубиком пряталось в специальную коробку, и пыльцевые зерна набирались в другие приемники. Затем стеклышки с приемниками, содержащими пыльцевые зерна различной величины, мы переносили в поле, где уже заранее были изолированы женские соцветия. Кубики из сахарного агар-агара с пыльцевыми зернами осторожно снимались при помощи копьеца или пинцета со стеклышка и переносились на рыльца. На соцветии сейчас же надевались изоляторы, которые не снимались до созревания семян.

Если же для отбора пыльцевых зерен мы брали стеклянные иголочки, то мы заставляли к ним прилипать несколько пыльцевых зерен одинаковой величины. Затем вынимали иголочку из муфточки микроманипулятора при помощи пинцета и вставляли его в шарик парафина концом, не содержащим пыльцевых зерен. Шарик с иголочками прикрывали стаканом и в таком виде переносили в поле, где пинцетом вынимали иголочку из парафинового шарика, осторожно обламывая ее пустой конец, а конец с пыльцевыми зернами наносили на рыльце изолированного цветка. Метод со стеклянными палочками можно было бы считать лучшим, если бы иголочки не обламывались так легко. Но в тех случаях, когда их удавалось перенести благополучно на рыльца, пыльцевые зерна могли прорастать при этом способе быстрее, и, следовательно, лучше обеспечивали оплодотворение, чем при помощи первого способа, где им надо было прорасти сперва через кубик агар-агара.

Но как в том, так и в другом случае нам удавалось получать семена. Единственным опасением за судьбу полученных семян вызывает то обстоятельство, что нам пришлось убрать их с поля недостаточно зрелыми. Наш метод далек еще от окончательной разработки, но нам кажется, что он заслуживает внимания. Дифференциальным оплодотворением можно пользоваться в тех отдаленных скрещиваниях, где пыльцевые зерна двух родителей сильно разнятся по величине и где можно предположить, что величина пыльцевых зерен является сама по себе препятствием для искусственного оплодотворения, как, напр., при скрещивании тыквы и дыни, у которых пыльцевые зерна очень разнятся своей величиной, как показал академик Вавилов (2). Рассматривая этим летом, вместе с С. П. Лебедевой, пыльцевые зерна тыквы под микроскопом, мы могли констатировать большую вариацию их величины. Среди них можно подобрать более мелкие и попробовать опылить ими женские цветки дыни.

Исследовав в этом году изменчивость пыльцы у 22 различных видов, принадлежащих разным семействам (данные этих исследований будут предметом особой статьи), нам удалось наблюдать, например, у лука и у кукурузы громадные пыльцевые зерна, вдвое превышающие величину нормальных. Эти зерна, как уже доказано, имеют диплоидное число хромозом, и, использовав их для дифференциального оплодотворения, можно быть уверенным (по примеру де-Моль) в получении полиплоидных потомков, которые у лука будут иметь большое хозяйственное значение. Но для конопли самым интересным будет изменение полового состояния, чего мы можем ожидать на основании наблюдений датского ботаника Хагеруп (3).

Всесоюзный институт
удобрений, агропочвоведения и агротехники.
Москва.

Поступило
20 III 1935.

GENETICS

DIFFERENTIAL FERTILIZATION OF THE HEMP PLANT

By L. P. BRESLAVEC

(*Communicated by N. I. Vavilov, Member of the Academy, 20. III. 1935*)

An examination of the pollen grains of twenty varieties of hemp made during the summer of 1933, showed that in many varieties the size of the pollen grains varies within very wide limits (1). Experiments of artificial growth of the pollen tube showed the majority of these pollen grains to be capable of producing a pollen tube; they are thus viable, and therefore, experiments of differential fertilization of the hemp plant, i. e. of pollinating the stigma by pollen grains of different sizes, could be attempted. We know of several such experiments from literature. One of these was made by Sakamura and Stow. By cultivating *Gagea lutea* at a high temperature, these authors obtained pollen grains that were double the size of normal ones. The pollen grains of various sizes were transferred to the stigmas of different plants. Many seeds were obtained by means of such pollination, but we know nothing as yet of the fate of their offspring (7). Another experiment was made by de Mol with more definite results. By pollinating the stigmas of diploid hyacinths with multinuclear pollen the author obtained triploid offspring (5). The results of de Mol's experiments were of especial interest to us, for if we succeeded in obtaining triploid hemp, we could hope to modify the sexual state of the hemp plant. But we were immediately confronted with the difficulty of dividing pollen grains of hemp according to size. The afore-mentioned authors were dealing with plants having very large pollen grains, which could be separated with a needle under low magnification or by the dry needle method as proposed by Hanna (4). But our task was much more complicated, as the pollen grain of hemp is exceedingly minute.

Of course, our first thought was to separate the pollen grains by means of silk sieves, but the diameter of the largest pollen grains of hemp is 60 microns, while the finest silk sieves we had at our disposal had a 120 microns mesh, so that all the pollen grains passed through. Our attempt to separate the pollen grains by their specific weight likewise failed. We tried to separate them by means of a centrifuge, both dry and in a 15 per cent solution of cane sugar; we also tried to do it by suspending the grains in a similar solution in very narrow test-tubes. But samples carefully taken both from the top and the bottom of the test-tubes contained pollen grains of all sizes, from the largest to the smallest. Pollen grains of hemp are, therefore, too small and too light to be separated by the above methods.

So we had to resort to a micromanipulator. This seemingly complicated method was found to be the simplest and the most reliable. Quintamilha, who used a micromanipulator for separating the spores of fungi, is of the same opinion. He writes: „The use of a micromanipulator not only makes the work quicker, but, above all, makes it easier (6).

The method used by us consisted in the following. Pollen grains from one pollen-sac were spread over a dry slide, as thinly as possible. This slide was then put on the stage of a microscope placed in a micromanipulator. A steel sowing needle or a very fine glass needle, prepared over a microscopic burner, was then fixed in the clutch of the micromanipulator. Before

pushing the needles towards the pollen grains we dipped them in a sugar solution of agar-agar (15 g sugar + 0.5 g agar in 100 cm^3 of water), to make them sticky and thus guarantee the adhesion of the pollen grains. We always tried to bring the needles up to the grains so that the latter should adhere to the side of the needle and not to its point for fear of piercing the grain and thus making it unsuitable for further work. But the pollen grains adhering to the needle could not be shaken off and therefore, when using steel needles, we prepared special receptacles for the grains selected. We placed minute cubes of congealed agar-agar with sugar on three cover glasses numbered 1, 2, 3 with Indian ink, for we divided the pollen grain for differential fertilization into three groups of the following diameters: 1) from 42 to 52, 2) from 29 to 39, and 3) from 16 to 24 microns. When the receptacles for the pollen grains were ready and the grains were spread on the glass under the microscope, the needle was moved by means of the micromanipulator screws to the pollen grain of desired size. We could select the grains very carefully, for the Zeiss eyepiece (×20) was provided with a micrometer. As soon as the micromanipulator needle came into contact with the pollen grain, the latter stuck to it and could thus be easily taken off the glass. We then moved the needle from under the microscope, brought the receptacle with the cubes up to the needle, which we then stuck into the cube and quickly jerked out again. The pollen grain remained in the receptacle, which was always checked under the microscope. The needle was then again shifted under the microscope. We very soon acquired the knack of taking up with the needle several grains of the same size. When we had transferred 8 or 10 grains to a cube, we considered that sufficient for fertilizing one female flower. The glass with the cube was then put away in a special box and the next receptacles charged with pollen grains. We carried the glasses with the receptacles containing the pollen grains to the field, where the female inflorescences had been preliminarily isolated. The cubes of sugar agar-agar containing the pollen grains were carefully taken off the glass with a lancet or pincettes and transferred to the stigma. The inflorescences were immediately covered with isolators, which were not removed until the seeds had ripened.

When we used glass needles for selecting pollen grains, we made several pollen grains of the same size adhere to each needle. The needle was then removed from the clutch of the micromanipulator with pincettes and stuck with its free end into a paraffin ball. The ball with the needles was covered with a glass and thus transferred to the field, where the needle was removed with pincettes from the paraffin ball, and its free end carefully broken off, while the end with the pollen grains was placed on the stigma of an isolated flower. The glass needle method might be considered to be the best, if only the needles did not break so easily. But when their transfer to the stigma was successful, the pollen grains could develop pollen tubes much quicker and thus better guarantee fertilization than in the first method, where the grains had to penetrate with their pollen tubes through the agar-agar cube.

At any rate, we succeeded in obtaining seeds in both cases. There only remained an apprehension as to the future fate of the seeds obtained, since we had to gather them from the field when they were insufficiently matured.

Our method is as yet far from perfection, but still we think it deserves attention. Differential fertilization may be used for distant crossings, where the pollen grains of the two parents differ considerably in size and where

it may be supposed that the size of the pollen grains is in itself a barrier for artificial fertilization, as, for instance, in the case of crossing pumpkins and melons, whose pollen grains differ greatly in size, as shown by Academician Vavilov (2).

In examining the pollen grains of pumpkins under the microscope, together with S. P. Lebedeva, last summer, we observed a great variation in their size. The smaller ones could be selected and an attempt could then be made to pollinate female flowers of the melon with them.

Having examined this year the pollen of 22 different species belonging to various families (the data of these investigations will be dealt with elsewhere), we succeeded in observing in the case of onion and maize huge pollen grains, which were double the size of normal ones. These grains, as has already been proved, have a diploid number of chromosomes, and by using them for differential fertilization we are sure (following de Mol's example) to obtain polyploid offspring, which will be, in the case of onion, of great economic value. But, as regards hemp, of greater interest would be a change of the sexual state, which is to be expected on the basis of the observations of the Danish botanist Hagerup (3).

All-Union Institute
of Fertilizers, Agronomical Soil Science,
and Agricultural Technique.
Moscow.

Received
20.III.1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Л. П. Бреславец, Тр. Нов. луб. института, 1934, стр. 55—62. [2] Н. И. Вавилов, Тр. по прикл. бот. и селекции, 1925, т. 14, вып. 2, стр. 15. [3] O. Hagerup, Empetrum hermaphroditum. Dansk Botanisk Archiv, 1927. [4] W. T. Hanna, Annals of Botany, 28, 791—795, 1924. [5] De Mol, Genetics, 4, 225—272, 1919. [6] Quintamilha, Le problème de la sexualité chez les champignons, Impressa da Universidad, 1933, p. 24. [7] T. Sakamura and J. Stow, Japanese Journal of Botany, III, 111—197, 1926—1927.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Б. М. ГОЛУШ

ИЗМЕНЕНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПЛАЗМЫ ПОД ВЛИЯНИЕМ ТЕМПЕРАТУРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

(*Представлено академиком А. А. Рихтером 10 III 1935*)

Отсталым участком в области холодостойкости растений является изучение физико-химической стороны вопроса. Теории холодостойкости растений очень мало или почти не касались вопросов, связанных с физико-химическими изменениями плазмы клеток. Существующие теории вымерзания рассматривают те или иные изменения плазмы при замерзании, не опираясь на достаточные экспериментальные данные.

По предложению акад. А. А. Рихтера в 1932 г. нами были поставлены опыты по изучению физико-химических изменений плазмы. В нашу задачу входило изучение проницаемости плазмы как в процессе замораживания, так и закаливания. Для изучения были взяты озимые пшеницы различной зимостойкости. Как наиболее стойкие пшеницы: *Lutescens* 329, *Hostiamum* 237, как наименее стойкие Украинка, Кооператорка и стойкая озимая рожь Елисеевская. Для опытов растения брались в стадии двух

листочков. Изучались закаленные и незакаленные проростки. Закаливание проводилось пониженными температурами (+2° — 6°) на свету. При выборе метода в основу была положена мысль, что при омывании клеток водой центрифугированием определенное количество веществ из клеток экзосмирует, при чем экзосмос будет тем больший, чем больше проницаемость плазмы. Методика заключалась в следующем: 2 г листьев помещались в центрифужную пробирку, замораживались и после оттаивания центрифугировались в 20 см³ воды 10 мин. при 3000 оборотах центрифуги; учет экзосмирующих веществ проводился интерферометром.

Наряду с учетом проницаемости плазмы мы пользовались методом прижизненной окраски для учета жизненности клеток. Прижизненная окраска проводилась 0.5% раствором нейтральрота, плазмолиз проводился 0.75 *N* раствором тростникового сахара. При изучении влияния закаливания на проницаемость плазмы выяснилось, что закаливание пониженными температурами на свету понижает проницаемость плазмы. Табл. 1 показывает эти соотношения.

Таблица 1 — Table 1

Влияние закаливания на проницаемость плазмы
Effect of Hardening on Plasma Permeability

Название сорта Name of variety	Показатель проницаемости Index of Permeability		Уменьшение проницаемости в % Fall of permeability in percentage
	Незакал. Unhardened	Закал. Hardened	
Lutescens 329	30	9	70
Hostianum 237	31	12	61
Украинка — Ukrainka .	15	8	48
Украинка — Ukrainka .	10	5	50
Кооператорка — Kooperatorka	15	9	40

Из табл. 1 видно, что все сорта под влиянием закалки пониженными температурами резко снизили проницаемость плазмы. При этом наиболее велико это снижение у более зимостойких сортов. Так *Lutescens* 329 уменьшила проницаемость плазмы на 70%, *Hostianum* 237 — на 61%, а нестойкие сорта, Украинка — на 48%, 50% и Кооператорка — на 40%. Далее для выяснения влияния замораживания на проницаемость плазмы был поставлен ряд опытов с закаленными и незакаленными проростками (см. табл. 2).

Данные табл. 2 показывают, что при воздействии замораживания на закаленные и незакаленные растения пшеницы и ржи проростки, незакаленные до опыта пониженными температурами, гораздо сильнее повышают проницаемость плазмы, чем выдержанные до опыта при пониженных температурах. При этом большее увеличение проницаемости плазмы наблюдается у наименее зимостойких сортов.

Приведем затем данные опытов с замораживанием различных по зимостойкости сортов пшениц (см. табл. 3).

Данные табл. 3 показывают, что чем более зимостойким является сорт, тем в меньшей степени он повышает проницаемость плазмы при замораживании.

Таблица 2—Table 2

Влияние замораживания на проницаемость плазмы закаленных и незакаленных растений

Effect of Freezing on Plasma Permeability of Hardened and Unhardened Plants

Название сорта Name of variety	Проницаемость до замораживания Permeabilit prior to fre zing	Замораживание Freezing			Увеличение проницаемости Increase in permeability in percentage
		Время (часы) Duration in hours	t° замор. t° of freezing	Показатель проницаемости Index of Permeability	
Рожь Елисеевская незакал. Eliseyev rye unhardened	46	1	—4	62	34
Рожь Елисеевская закал. Eliseyev rye hardened	30	1	—4	33	10
Кооператорка незакал. Cooperatorka unhardened	17	1	—4	30	76
Кооператорка закал. Cooperatorka hardened	9	1	—4	13	44
Украинка незакал. Ukrainka unhardened	10	1	—4	18	80
Украинка закал. Ukrainka hardened		1	—4	11	37

Таблица 3—Table 3

Влияние замораживания на проницаемость плазмы разных по зимостойкости сортов пшеницы

Effect of Freezing on Plasma Permeability of Wheat Varieties of Different Degrees of Frost Resistance

Название сорта Name of variety	Проницаемость до замораживания Permeability prior to freezing	Замораживание Freezing			Увеличение проницаемости Increase of Permeability
		Время (часы) Duration in hours	t° замор. t° of freezing	Показатель проницаемости Index of Permeability	
Украинка незакал. Ukrainka unhardened	10	1	—3	18	80
Украинка незакал. Ukrainka unhardened	5	1	—3	9	80
Кооператорка незакал. Cooperatorka unhardened	5	1	—3	9	80
Hostianum 237 незакал. *Hostianum* 237 unhardened	12	1	—3	16	33
Hostianum 237 незакал. *Hostianum* 237 unhardened	12	1	—3	15	25
Lutescens 329 незакал. *Lutescens* 329 unhardened	9	1	—3	11	22
Lutescens 329 незакал. *Lutescens* 329 unhardened	10	1	—3	12	20

Работа приводит к следующим выводам:

1) Замораживание, не приводящее к гибели клеток, повышает проницаемость плазмы.

2) Растения, закаленные пониженными температурами, при замерзании в меньшей степени повышают проницаемость плазмы, чем незакаленные.

3) Растения, закаленные выдержкой при пониженных температурах, вообще снижают проницаемость плазмы.

4) Наименьшее повышение проницаемости плазмы при замораживании выявляется у наиболее зимостойких сортов.

Институт физиологии растений.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
10 III 1935.

PLANT PHYSIOLOGY

CHANGES OF THE PLASMA PERMEABILITY INDUCED BY TEMPERATURE EFFECTS

By B. M. GOLUŠ

(*Communicated by A. A. Richter, Member of the Academy, 10. III. 1935*)

Up till now the physico-chemical side of the problem of the frost resistance of plants has been the least studied. The theory of the frost resistance of plants has but very slightly touched upon questions connected with physico-chemical changes of cell plasma. The existing theories discussing the different changes of the plasma occurring during freezing, are not based on sufficient experimental evidence.

At the suggestion of Academician A. A. Richter, we started in 1932 a series of experiments with the object of studying the physico-chemical changes of the plasma. Our object consisted in studying the permeability of plasma during the processes both of freezing and hardening. Winter wheats of varying degrees of frost resistance were experimented on. *Lutescens* 329 and *Hostianum* 237 were taken as the most resistant varieties, the Ukrainka and Kooperatorka as the least resistant and also the resistant Eliseyev winter rye. The plants were subjected to the experiments at the two-leaf stage. Hardened and unhardened seedlings were studied. Hardening was carried out at low temperatures ($+2° — 6°$) in the light. The method chosen was based on the principle that on cells being washed by water during centrifuging a certain quantity of substances will diffuse from the cells, the greater the permeability of the plasma the greater this exosmosis. The technique was the following: 2 g of leaves were placed in a centrifuging test-tube, frozen, then thawed and centrifuged in 20 cm^3 of water for 10 minutes at 3000 revolutions a minute. The quantity of substances diffused was measured by an interferometer. Besides determining plasma permeability we also made use of staining to determine the viability of the cells.

Staining was effected with a 0.05% solution of neutral red, while plasmolysis was effected with an 0.75 *N* solution of cane sugar. Investigations of the effect of hardening on the plasma permeability showed that hardening by low temperatures in the light lowers the permeability of the plasma. See Table 1 (p. 303).

This table shows that the plasma permeability of all the varieties markedly falls as a result of hardening by low temperatures. This fall was greater in the varieties with greater frost resistance. Thus *Lutescens* 329 showed a decrease of 70%, *Hostianum* 237 a decrease of 61%, the non-resistant Ukrainka a decrease of 48%, 50%, and Kooperatorka of 40%. A series of experiments was then made to determine the effect of freezing on plasma permeability of hardened and unhardened seedlings. See Table 2 (p. 304).

This table shows that under the action of freezing wheat and rye seedlings that have not undergone hardening by low temperatures prior to the test manifest a much higher increase in plasma permeability than those which have been preliminarily subjected to low temperatures. The less cold-resistant varieties show a greater increase in plasma permeability.

Lastly we give the results of experiments on freezing the wheat varieties of different degrees of frost resistance (see Table 3, p. 304).

Table 3 shows that the more frost resistant a variety the less the increase in plasma permeability during freezing.

This investigation leads to the following conclusions:

1) Freezing that does not kill the cells raises the permeability of the plasma.

2) Plants hardened by low temperatures increase their plasma permeability on freezing less than unhardened ones.

3) Plants hardened by low temperatures show in general a decrease in plasma permeability.

4) The least increase in plasma permeability on freezing is shown by the most cold-resistant varieties.

Institute of Plant Physiology,
Academy of Sciences of the USSR.
Moscow.

Received
10. III. 1935.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Р. М. БАРЦИНСКИЙ

О СТИМУЛЯТОРЕ ПРОРАСТАНИЯ СЕМЯН ЗАРАЗИХИ *OROBANCHE CUMANA* WALLR.

(*Представлено академиком А. А. Рихтером 22 II 1935*)

Нами уже отмечалось, что корни подсолнечника содержат стимулятор прорастания семян заразихи *Or. Cumana* W., легко растворимый в воде и термостабильный.

Настоящее сообщение касается некоторых результатов дальнейшей работы с ним. Исследование осуществлялось проращиванием семян заразихи расы Б вне растения на его экстрактах, содержавших стимулятор. Проращивание проводилось в термостате при температуре 22—24°.

Опыты были начаты с выяснения вопроса о наличии стимулятора в растениях, не поражающихся заразихой. Они показали следующее (см. табл. 1).

Таблица 1 — Table 1

Корневые экстракты культур Root extracts of plants	% прорастания семян заразихи расы Б Percentage of strain B *Orobanche* seeds sprouted
1. Подсолнечник саратовский № 169 (сильно поражается). — Saratov No 169 sunflower (strongly affected)	64.2
2. Сафлор (слабо поражается). — Safflower (slightly affected).	58.5
3. Земляная груша (совершенно не поражается). — Jerusalem artichoke (quite unaffected)	51.8
4. Пшеница (совершенно не поражается). — Wheat (quite unaffected)	0.0
5. Ячмень (совершенно не поражается). — Barley (quite unaffected)	0.0
6. Кукуруза (?). — Maize (?)	0.0

Т. е. отсутствие или наличие стимулятора в корнях растений само по себе не является признаком устойчивости или поражаемости их заразихой, за исключением однодольных, у которых он действительно отсутствует.

Дальнейшее изучение показало, что стимулятор заразихи находится не только в корнях, но и в других органах подсолнечника; при этом количество его в разных тканях различно, что видно из табл. 2.

Таблица 2 — Table 2

Объекты Object of experiment	Процент прорастания семян заразихи расы Б Percentage of strain B *Orobanche* seeds sprouted	
	1-е повторение 1 test	2 повторения 2 tests
1. Корни. — Roots	68.5	70.0
2. Кора с сосудисто-волокнистыми пучками стебля. — Bark including varcular bundles	66.8	69.7
3. Основная паренхима сердцевины стебля. — Fundamental parenchyma of the stem medulla	1.0	0.0
4. Листья. — Leaves	38.5	36.3
5. Одни жилки листа. — Leaf veins only	55.9	54.1
6. Паренхима листа. — Leaf parenchyma	3.0	1.6

Т. е. в основной паренхиме сердцевины и в паренхиме листа стимулятор почти не содержится. Для экстракции брались по 1 г навески исследуемого объекта, которые обрабатывались 20 см³ кипящей дестиллированной воды. Возраст подсолнечника 1 мес.

В связи с изложенным представлялось интересным ближе подойти к локализации образования стимулятора в подсолнечнике. С этой целью

получались водные экстракты: 1) из покоящихся семян подсолнечника, 2) из проросших семян, корешки которых в суточном возрасте удалялись, 3) из удаленных корешков, 4) из семядолей, и на них проращивались семена заразихи. Результаты приведены в табл. 3. Стимулятор прорастания семян заразихи образуется в меристеме корня подсолнечника.

Таблица 3 — Table

Объекты Object of experiment	% проросших семян заразихи расы Б Percentage of strain B *Orobanche* seeds sprouted	
	1 повторение 1st test	2 повторения 2 tests
1. Корни взрослого растения. — Roots of an adult plant	51.9	51.0
2. Покоящиеся семена. — Dormant seeds	0.0	0.0
3. Проросшие семена без корешков. — Sprouted seeds with radicles removed	0.0	0.0
4. Удаленные корешки. — The removed radicles . .	37.8	36.7
5. Семядоли. — Cotyledons	0.0	0.0

Отрицательный результат с водными вытяжками из семян подсолнечника можно было объяснить и другими причинами, связанными не с отсутствием стимулятора, а с возможным наличием в них веществ, тормозящих прорастание; это обстоятельство потребовало проведения дополнительного опыта: 1 г корней взрослого подсолнечника + 1 г набухших семян обрабатывались 20 см³ кипящей дестиллированной воды, и на полученной таким образом среде проращивались семена заразихи. Результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4 — Table 4

Объекты Object of experiment	% проросших семян заразихи расы Б Percentage of strain B *Orobanche* seeds sprouted	
	1 повторение 1 test	2 повторения tests
1. Корни взрослого растения. — Adult sunflower roots	58.0	57.6
2. Корни взрослого растения + семена. — Adult sunflower roots + seeds	53.0	42.7

Таким образом отсутствие стимулятора в семенах подсолнечника и образование его меристемой корня можно считать доказанным.

В целях более близкого знакомства с природой стимулирующего начала корневого экстракта подсолнечника, изучалось отношение стимулятора к термическим воздействиям и органическим растворителям.

Опыты показали, что плотный остаток корневого экстракта, полученный выпариванием на водяной бане, не теряет своих стимулирующих свойств, и после растворения его в дестиллированной воде вызывает прорастание семян заразихи.

Работы проводились с плотным остатком вытяжки, в котором находился стимулятор с комплексом сопутствующих веществ. Из корневой вытяжки брались пробы по 25 см³ и выпаривались. Вес плотного остатка каждой пробы к взятому количеству вытяжки составлял в общем 0.06%. Термическое воздействие проводилось в течение получаса в сушильном шкафу. Градация температур: 100, 125, 159 175° С. Затем плотный остаток растворялся в 25 см³ дестиллированной воды, и на нем проращивались семена заразихи расы Б. Результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5 — Table 5

	% проросших семян расы Б Percentage of strain B seeds sprouted
1. Вытяжка. — Extract	70.6
2. Плотный остаток. — Solid residue	69 5
3. После воздействия температуры 100°. — After thermal effect at 100°	70 6
4. После воздействия температуры 125°. — After thermal effect at 125°	59.6
5. После воздействия температуры 150°. — After thermal effect at 150°	1.2
6. После воздействия температуры 175°. — After thermal effect at 175°	0.1

Т. е. ясно, что стимулятор прорастания семян заразихи инактивируется воздействием температуры в 150° С.

Для исследования отношения стимулятора к органическим растворителям плотные остатки вытяжки настаивались в них в течение суток; полученный настой отфильтровывался, высушивался досуха при 30° С, а остаток растворялся в дестиллированной воде, и на нем проращивались семена заразихи. Результаты представлены в табл. 6.

Таблица 6 — Table 6

Растворители Solvents	% проросших семян заразихи расы Б Percentage of strain B *Orobanche* seeds sprouted
1. Петролейный эфир. — Petroleum ether	0.0
2 Хлороформ. — Chloroform	2.6
3. Спирт 96°. — 96° alcohol	4.0

Растворимость стимулятора в различных водных растворах спирта и стимулирующие свойства нерастворившейся части плотного остатка, которая затем растворялась в дестиллированной воде, видны из табл. 7.

Таблица 7 — Table 7

	% проросших семян заразихи расы Б Percentage of strain B *Orobanche* seeds sprouted
1. 85% спирт. — 85% alcohol	
Растворившаяся часть плотного остатка . . . . . Dissolved part of the solid residue	48.1
Нерастворившаяся часть плотного остатка . . . . . Undissolved part of the solid residue	20.0
2. 75% спирт. — 75% alcohol	
Растворившаяся часть плотного остатка . . . . . Dissolved part of the solid ressidue	50.0
Нерастворившаяся часть плотного остатка . . . . . Undissolved part of the solid residue	1.5
3. 65% спирт. — 65% alcohol	
Растворившаяся часть плотного остатка . . . . . Dissolved part of the solid residue	49.5
Нерастворившаяся часть плотного остатка . . . . . Undissolved part of the solid residue	1.6

Таким образом ясно, что стимулятор прорастания семян заразихи трудно или вовсе не растворим в отмеченных органических растворителях и хорошо растворим в 75—65% спирте.

Опыты по выделению стимулятора в более или менее чистом виде показали следующее: при обработке сгущенного экстракта 96% спиртом экстракт почти обесцвечивался, и выпадал обильный хлопьевидный осадок. Осадок отфильтровывался, а фильтрат выпаривался при 30° С до выпадения кристаллов. Таким образом из корневой вытяжки были получены две фракции: одна аморфная, окрашенная в коричневый цвет, другая кристаллическая (смесь различных по форме кристаллов), слабо окрашенная примесями аморфной части. Биологические свойства полученных фракций, которые растворялись в соответствующем объеме воды, представлены в табл. 8.

Таблица 8 — Table 8

	% проросших семян расы Б Percentage of strain B *Orobanche* seeds sprouted	
	1 повторение 1 test	2 повторения 2 tests
Кристаллическая фракция. — Crystalline fraction . .	45.1	39.0
Аморфная фракция. — Amorphous fraction	0.9	2.0

Нужно отметить, что прорастание в данном случае было ненормальным: проростки, еле вышедшие из семян, останавливались в своем дальнейшем росте, бросалась в глаза их необычная толщина.

Выводы

1. Стимулятор прорастания семян заразихи *Or. Cumana* W. находится в корнях и абсолютно непоражаемых форм подсолнечника. У исследовавшихся однодольных растений он отсутствовал.

2. Стимулятор вырабатывается меристемой корня подсолнечника. Он отсутствует в паренхиме листа, в паренхиме сердцевины, среди запасных веществ семян и семядолей. В проводящей системе стебля и листа стимулятор имеется.

3. Он инактивируется воздействием температуры в 150°; хорошо растворим в довольно крепких водных растворах спирта; трудно растворим в 96% спирте и хлороформе и не растворим в петролейном эфире.

Научно-исследовательский
институт масличных культур.
Краснодар.

Поступил
22. II. 1935.

PLANT PHYSIOLOGY

THE AGENT STIMULATING SPROUTING OF *OROBANCHE CUMANA* SEEDS

By R. M. BARCINSKIJ

(*Communicated by A. A. Richter, Member of the Academy, 22. II. 1935*)

We have already noted the fact that the roots of the sunflower contain an agent stimulating the sprouting of the seeds of *Orobanche Cumana* Wallr., which is easily soluble in water and thermostable.

The present paper deals with certain results of our further work with this agent. We cultivated *Orobanche* seeds of strain B outside the plant on its extracts containing the stimulating agent. The sprouting was effected in a thermostat at a temperature of 22—24°.

The purpose of the first experiments was to elucidate the question of whether this stimulating agent is present in plants that are not affected by the *Orobanche*. The results were as follows (Table 1, p. 307).

Therefore, the presence or absence of the stimulating agent in the roots of plants gives no indication as to whether such plants are resistant to *Orobanche* or not, except in the case of monocotyledons, which really lack this agent.

Further investigations showed that other organs of the sunflower likewise contain this stimulating agent, its quantity being different in the different tissues (Table 2, p. 307).

Thus the fundamental parenchyma of the medulla and the leaf parenchyma contain hardly any stimulating agent at all. In the above tests one gram samples of the tissue under investigation were taken and treated with 20 cm^3 of boiling distilled water. The age of the sunflower was one month.

It was of interest, in view of the above results, to attempt to localize the formation of the stimulating agent in sunflowers. For this purpose water extracts were obtained from 1) dormant sunflower seeds, 2) sprouted seeds with radicles removed after one day's growth, 3) removed radicles, 4) cotyledons. *Orobanche* seeds were then cultivated on these solutions. The results are shown in Table 3 (p. 308).

The agent stimulating the sprouting of *Orobanche* seeds is formed in the meristem of sunflower roots.

The negative results shown by water extracts of sunflower seeds may be due to the presence of inhibitive substances and not to the absence of the stimulating agent. A special experiment was necessary to decide this question. 1 gram of adult sunflower roots and 1 gram of saturated seeds were treated with 20 cm^3 of boiling distilled water. Then *Orobanche* seeds were cultivated on this medium. Table 4 gives the results obtained.

Thus the absence of the stimulating agent in sunflower seeds and its formation by the meristem of the root may be considered to be proved.

In order to get a better insight into the nature of the stimulating agent of sunflower root extracts, its response to thermal action and to organic solvents was studied. Experiments showed that the solid residue obtained by evaporating the root extract on a water bath does not lose its stimulating powers, and on being dissolved in distilled water causes *Orobanche* seeds to sprout.

Experiments were carried out with the solid residue of the extracts containing the stimulating agent together with the complex of associated substances. 25 cm^3 samples of root extract were evaporated. The weight of solid residue in each sample was on an average 0.06 per cent of that of the extract treated. This residue was submitted for half an hour to thermal action in a desiccator at temperatures of 100, 125, 150, and 175° C. It was then dissolved in 25 cm^3 of distilled water, and strain B *Orobanche* seeds were cultivated thereon.

The results are shown in Table 5 (p. 309).

It is thus clear that the agent stimulating the sprouting of *Orobanche* seeds is inactivated by a temperature of 150° C.

The response of the stimulating agent to organic solvents was studied by steeping the solid residues of extracts in the solvents for 24 hours. The infusion obtained was then filtered. The filtrate was thoroughly dried at 30° C, and the residue dissolved in distilled water, whereon *Orobanche* seeds were then cultivated. The results are given in Table 6 (p. 309).

The solubility of the stimulating agent in various aqueous solutions of alcohol and the stimulating powers of the undissolved part of the solid residue dissolved in distilled water are shown in table 7 (p. 310).

We thus see that the agent stimulating the sprouting of *Orobanche* seeds dissolves with difficulty or even is quite insoluble in the above tested solvents and dissolves well in 75—65% alcohol.

Experiments made to obtain the stimulating agent in a more or less pure state showed the following: concentrated extract treated with 96% alcohol became discoloured, and an abundant flaky precipitate separated. The precipitate was filtered and the filtrate evaporated at 30° C until crystallization. Thus, two fractions were obtained from the root extract: one was amorphous and brown-coloured, the other crystalline (a mixture of crystals of different shape), slightly coloured by admixtures of the amorphous part. Table 8 (p. 310) shows the biological properties of each of these fractions dissolved in a corresponding volume of water.

It should be noted that the sprouting was in this case abnormal: the seedlings ceased furthed development immediately after their appearance. They were of unusual thickness.

Conclusions

1. The agent stimulating the sprouting of the seeds of *Orobanche Cumana* W. is likewise contained in the roots of those varieties of sunflower which are absolutely unaffected by *Orobanche*.

2. This stimulating agent is produced by the meristem of sunflower roots. It is absent in leaf parenchyma, medullar parenchyma, in the reserve substances of the seeds and cotyledons, but it is present in the conducting vascular system of the stem and leaf.

3. It is inactivated by a temperature of 150° C. It is easily soluble in comparatively strong aqueous solutions of alcohol, difficultly soluble in 96% alcohol and chloroform, and insoluble in petroleum ether.

Institute of Oil-Producing Plants.
Krasnodar.

Received
22. II. 1935.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

С. В. СОЛДАТЕНКОВ

МАТЕРИАЛЫ К ХИМИЗМУ ИСКУССТВЕННОГО ДОЗРЕВАНИЯ ПЛОДОВ ЯПОНСКОЙ ХУРМЫ (*DIOSPYROS KAKI* L.)

(*Представлено академиком А. А. Рихтером 27 I 1935*)

Японская хурма (*Diospyros kaki* L.) широко распространена по черноморскому побережью Кавказа — от Сочи до Батума. Красивые, размера крупного яблока, оранжево-красные плоды хурмы содержат от 12.5 до 17% сахара и богаты витаминами. Однако, присутствие дубильных веществ придает плодам терпкий, вяжущий вкус, значительно снижающий спрос на хурму. Такой вкус имеют не только незрелые плоды, но даже и вполне созревшие.

Устранение вяжущего вкуса дело несложное. На родине хурмы, в Японии, плоды укладывают в бочки, недавно освобожденные из-под рисовой водки — „саки", плотно закрывают и через 5—15 дней хурма совершенно теряет вяжущий вкус.

В США Гор [1] для этой же цели пользовался наркотиками — эфиром, хлороформом и т. п. Он нашел, что и углекислота является достаточно эффективным средством для устранения вяжущего вкуса. В зависимости от сорта обработка углекислотой длится от $1^1/_2$ до 7 дней. Удачно пользовался действием на незрелую хурму паров этилового спирта, этилен-хлор-гидрина, этилен-хлорида, этилен-бромида Оверхользер [2]. Гарвей [3] с большим успехом применял этилен, а Дейвис и Черч [4] изучали его действие на химический состав и дыхание плодов хурмы.

Необходимо отметить, что действие углекислоты и этилена по физиологическому эффекту не одинаково. Углекислота устраняет вяжущий вкус, но не изменяет окраску и плотность плода. Этилен и другие вещества одновременно с устранением вяжущего вкуса придают хурме мягкость

и окраску совершенно зрелого плода. Это обстоятельство в практике плодоводства имеет немаловажное значение для транспортирования плодов или искусственного дозревания их на месте потребления.

В нашей предыдущей работе ([5]) мы уже описывали результаты искусственного дозревания хурмы и цитрусовых парами этилового спирта и этилена; в настоящем сообщении мы приводим результаты экспериментальных попыток подойти к выяснению химизма искусственного дозревания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дозревание хурмы этиловым спиртом и этиленом

Для опытов были использованы сорта хурмы Батумского ботанического сада: „Мару", „Хачиа", „Jama-Jamon", „Дай-Дай", „№ 5" и другие. Дозревание производилось в фанерных ящиках (из-под чая) емкостью в 150 л и в автоклаве для стерилизации в 45 л. Всего поставлено 28 опытов на 3000 плодах весом в 368 кг. В табл. 1 приведены результаты нескольких опытов.

Опыты показывают, что 1) хурма теряет вяжущий вкус и приобретает все признаки зрелости — мягкость, окраску зрелого томата и легкую отделяемость кожицы через 72 часа непрерывного воздействия препарата; плотность укладки при этом 1 кг плодов в 4—5 м объема; 2) укладывать плоды в камеру можно до отказа (1 кг в 2 л), однако, в этом случае исчезает только вяжущий вкус — окраска и плотность плодов мало отличается от контрольных, они только через 3—4 дня становятся совершенно зрелыми. Контрольные плоды даже спустя 28—30 дней сохраняли в массе вяжущий вкус, не обнаруживали признаков зрелости и частично загнивали.

Следующим шагом в работе была попытка подойти к выяснению химизма искусственного дозревания.

Образование этилового спирта при созревании

В работе по искусственному дозреванию томатов на растении ([6]) мы вводили в плод растворы этилового спирта. Плоды всегда достигали полной зрелости через 10—12 дней. Такие результаты и в особенности тот факт, что инъекцией спирта можно заставить созреть плод, едва достигший величины грецкого ореха и даже вишни, дали основание приписывать спирту весьма важную роль в химизме искусственного созревания, не только на растении, но и в лежке.

Предполагалось, что практические приемы дозревания хурмы — плотная укладка плодов в бочки из-под рисовой водки (в Японии), выдерживание в атмосфере углекислоты (в США) — сводятся к лишению плодов кислорода — „удушению" их. Созданные этими способами анаэробные условия приводят к образованию в плодах этилового спирта. Этот последний, как и при инъекции, является действующим началом в искусственном дозревании. Допускалось, что и этилен действует не непосредственно, а через образование этилового спирта.

Экспериментально задача сводилась к определению спирта в плодах после их обработки различными средствами. По прекращении опыта из нескольких плодов хурмы выбиралась навеска в 70—75 г. После двукратной перегонки в перегоне определялся спирт. К 5 см³ перегона прибавлялось 5 см³ 0.5 N $K_2C_2O_7$ и 5 см³ концентрированной (уд. вес 1.84) H_2SO_4. Через 20 минут, когда весь спирт был окислен, избыток $K_2C_2O_7$ определялся титрованием 0.1 N $FeSO_4$ по методу Кнопа (7). Этот комбинированный метод, проверенный нами на сотнях анализов, дает вполне удовлетворительные результаты.

Таблица 1

Дата	Сорт	Условия опыта	Объем в литрах на 1 кг плодов	Состояние плодов после обработки
27 X	„Хачиа“	Этилен — спирт 1.5 см³, 72 ч., плодов 3.4 кг	1.9	31 X — не вяжут; по цвету от контрольных почти не отличаются
		Контроль		23 XI — вяжут, тверды
		В автоклаве		
27 X	„Хачиа“	Этилен — спирт 1 0 см³, 72 ч., плодов — 12.8 кг	3.5	30 X — не вяжут, более интенсивная окраска, чем в контроле, мягки
		Контроль		23 XI — вяжут, тверды
		В ящиках		
29 X	„Мару“	1. Этилен — спирт 20 см³, 72 ч., плодов — 17 кг	9	1 XI — не вяжут, интенсивный красный цвет
		2. Этилен — спирт 20 см³, через 24 ч., всего 4 зарядки, плодов — 17.6 кг	9	2 XI — не вяжут, интенсивный красный цвет, мягки
		3. Этилен — спирт 20 см³, 120 ч., плодов — 17.3 кг	9	3 XI — не вяжут, интенсивный красный цвет, мягки, трещины на плодах
		Контроль		23 XI — вяжут, некоторые слабо; оранжевого цвета
		В автоклаве		
30 X	„Мару“	Этилен — спирт 10 см³, 72 ч., плодов — 18 кг	2.5	2 XI — не вяжут, по цвету от контроля не отличаются, тверды
		Контроль		См. выше
3 XI	„Мару“	Этилен — спирт 10 см³, 72 ч., плодов — 22.5 кг	2	6 XI — не вяжут, оранжевый цвет, как у контроля, тверды
		В ящиках		
		1. Этилен — спирт 20 см³, 72 ч., плодов — 12 кг	12.5	6 XI — не вяжут, цвет плодов красный, мягки
		2. Этилен — спирт 20 см³, 72 ч., плодов — 30 кг	5	„

Предварительный опыт

В стерилизационный автоклав объемом в 45 л до отказа уложено 22 5 кг хурмы сорта „Хачиа“. Внесено 10 см³ раствора этилена в спирту. В парах смеси плоды находились 72 часа. За это время плоды совершенно утратили вяжущий вкус, но по цвету и плотности они мало отличались от контрольных. Навеска в 50 г, взятая из пяти одинаковых плодов, содержала 60.9 мг — 0.122% спирта. Исходя из такого количества спирта в навеске, в 22.5 кг плодов его должно быть 26—28 г. Количество спирта, обнаруженное в конце опыта, в 3—3 1/2 раза больше, чем его было внесено в камеру. Безусловно, что и 10 см³ спирта не могло быть нацело поглощено плодами во время пребывания в автоклаве. В незрелых контрольных плодах спирт ни разу не был обнаружен.

Результаты подтверждают предположение о накоплении спирта в плодах в условиях искусственного созревания их. Количество образовавшегося спирта соответствует, приблизительно, тем количествам его, которые вводились в томаты при инъекции 12% раствора и вызывали ускорение дозревания.

Дальнейшие опыты были направлены на выяснение вопроса: образуется ли спирт при дозревании этиленом, т. е. наиболее распространенным средством, а также при употреблении одного спирта и углекислого газа? Опыты были проведены в эксикаторах емкостью в 10 л на сорте „Мару". Результаты сведены в табл. 2.

Таблица 2

Даты	Условия опыта	Количество спирта		Состояние плодов
		В %	Всего в плодах в мг	
11 XI	Этилен 10 см³, 16 плодов — 2.610 г	Через 100 ч. 0.095	2.470	Через 100 ч. совершенно не вяжут, цвет оранжево-желтый, как и у контроля, мягки
11 XI	Этилен 10 см³, (те же плоды)	Через 124 ч. 0.119	—	
11 XI	Этилен — спирт 1.5 см³, 30 плодов — 4.810 г	Через 100 ч. 0.045	2.100	Не вяжут, цвет зрелого томата, мягче, чем этиленовые
	Этилен — спирт 1.5 см³, (те же плоды)	Через 124 ч. 0.052		
17 XI	Этилен 3.5 см³, 16 плодов — 2.560 г	Через 100 ч. 0.048	1.125	Как и в первом опыте
	Этилен 3.5 см³, (те же плоды)	Через 172 ч. 0.08		
17 XI	Этилен — спирт 1.5 см³, 28 плодов — 4.520 г	Через 100 ч. 0.034	1.530	Как и во втором опыте
17 XI	Этилен — спирт 1.5 см³, (те же плоды)	Через 172 ч. 0.045		
17 XI	Спирт 1.5 см³, 29 плодов — 4.650 г	Через 100 ч. 0.056	2.576	Через 100 ч. вяжут, оранжево-желтый цвет, тверды Через 172 ч. совершенно не вяжут, цвет желто-оранжевый, как и контроль, тверды
18 XI	Углекислота, 15 плодов — 2.410 г	Через 13 дн. 0.425	10.200	Не вяжут, цвет оранжево-желтый, как и контроль, мягки
	Контроль			
	а) Плоды до опыта	0.0	0.0	Оранжево-желтого цвета, очень тверды, сильно вяжут
	б) Плоды в эксикаторе	Через 100 ч. 0.0	0.0	Как и выше
20 XI	Нормально созревшие плоды	1-й 0.058 2-й 0.040 3-й 0.078		Совершенно не вяжут, окраска спелого помидора, очень мягки

Из таблицы видно, что все испытанные нами способы искусственного дозревания — этиленом, этиленом в спирту, спиртом, углекислотой — приводят к образованию в плодах этилового спирта. Этилен, наиболее эффективное из всех известных средств, вызывал при концентрации его 1:1000 образование спирта в количестве 0.095—0.119%, в концентрации 1:3500 0.048—0.08%. Нормальный процесс созревания хурмы в лежке, как показывают наши анализы, также сопровождается образованием этилового спирта в количестве от 0.040 до 0.078%.

Этиловый спирт в плодах при нормальном созревании уже давно был обнаружен рядом авторов: Гербером ([8]) и Мюллер-Тургау ([9]) в грушах, Онслоу и Баркером ([10]) в апельсинах, Томасом ([11]) в яблоках и Густавсоном ([12]) в томатах. По его данным содержание спирта колеблется в зеленых и спелокрасных томатах от 0.012 до 0.016%, а в оранжево-красных от 0.023 до 0.025%. Образование спирта при нормальном и искусственном дозревании, а также стимулирующее действие растворов спирта на созревание при инъекции их в плоды, приводит к мысли, что во внутреннем химизме нормального и искусственного созревания разницы нет.

Действие стимулирующих веществ — этилена, спирта (взятого как средство для дозревания) — направляется, повидимому, на дыхательный процесс — на его аэробную окислительную фазу. В результате нарушения, возможно частичного, аэробной фазы нормального дыхания, это последнее меняет свой характер. Оно в значительной степени становится анаэробным, в результате чего и образуется спирт. Несомненно и при нормальном созревании в большей или меньшей степени процесс дыхания нарушается — в него вклинивается частичный анаэробиоз. Другим путем образование спирта при нормальном созревании объяснить трудно.

В связи с образованием этилового спирта и его стимулирующим действием встает вопрос, не является ли он непосредственным возбудителем созревания, или он только показатель более глубоких процессов анаэробного характера, обусловливающих созревание. Подкрепленный экеперимент ответ на этот вопрос несколько осложняется. Необходимо расчленять действие спирта, в одном случае взятого как стимулятор для дозревания, а в другом образовавшегося в результате анаэробиоза, вызванного стимулятором. В случае применения этилена образующийся спирт можно рассматривать как стимулятор созревания, если сопоставлять с опытами по инъекции, и как показатель анаэробных процессов, вызванных этиленом. С этой точки зрения спирт при инъекции нужно рассматривать только как стимулятор, вызвавший анаэробиоз, как и этилен.

Выяснение физиологического значения спирта в процессе созревания, несомненно, заслуживает внимания.

Институт физиологии растений.
Академия Наук СССР. Москва.
Батумский ботанический сад.

Поступило
27 I 1935.

DATA ON THE CHEMISTRY OF THE ARTIFICIAL RIPENING OF THE JAPANESE PERSIMMON (*DIOSPYROS KAKI* L.)

By S. V. SOLDATENKOV

(*Communicated by A. A. Richter, Member of the Academy, 27. I. 1935*)

The Japanese persimmon (*Diospyros kaki* L.) is widely distributed along the Black Sea coast of the Caucasus, from Sochi to Batum. The beautiful orange-red persimmons of the size of a large apple contain from 12.5 to 17 per cept sugar end are rich in vitamins. However, the presence of tanning substances gives them an astringent taste, thus considerably lowering the demand. Such a taste is not only the property of the immature fruit but also of the fully ripe ones.

It is not a difficult task to remove this taste. In Japan, their native land, persimmons are packed in casks recently emptied of rice wine „sake". The casks are tightly closed. In 5—15 days the persimmons lose completely all their astringency.

In the USA Gore [1] utilized narcotics, as ether, chloroform, and others, for the same purpose. He found carbon dioxide to be a sufficiently effective means of removing the astringent taste. Depending on the variety, the carbon dioxide treatment continues from $1^1/_2$ to 7 days. Overholser [2] successfully treated immature persimmons with vapours of ethyl alcohol, ethylene chlorhydrin, ethylene chloride, ethylene bromide. Harvey [3] used ethylene with marked success, while Davis and Church [4] studied the effect of ethylene on the chemical composition and the respiration of the Japanese persimmon.

It is necessary to note that carbon dioxide and ethylene produce different physiological effect. Carbon dioxide removes the astringency but does not alter either the colour or the hardness of the fruit. Ethylene and the other substances not only remove the astringency but at the same time give the persimmon the softness and colour of the fully ripe fruit. In horticultural practice this circumstance is of great importance for transporting the fruit or bringing it to full maturity at centres of consumption.

We have already described in our preceding paper [5] the results of the artificial ripening of persimmons and citrus fruit by the vapours of ethyl alcohol and ethylene. In the present paper we give the results of our experimental attempts to arrive at an understanding of the chemistry of artificial ripening.

EXPERIMENTAL PART

Ripening of Persimmons by Ethyl and Ethylene

In these experiments the following varieties of persimmon of the Batum Botanical Gardens were taken: „Maru", „Chachia", „Jama-Jamon", „Day-Day", „No 5", and others. Artificial ripening was carried out in plywood boxes of 1 0 litres capacity and in autoclave sterilizers of 45 litres capacity. The total number of experiments made was 28 involving 3000 fruits weighing 368 kg. Table 1 shows the results of several experiments.

Table 1

Date	Variety	Experimental conditions	Volume in litres per each kg of fruits	State of the fruit after treatment
27 X	„Chachia“	Ethylene — alcohol 1.5 cm^3, 72 hours, 3.4 kg of fruit	1.9	31 X, not astringent; hardly differ in colour from control ones
27 X	„Chachia“	Control		23 XI, astringent, hard
		In autoclave		
27 X	„Chachia“	Ethylene — alcohol 10 cm^3, 72 hours, 12.8 kg of fruit	3.5	30 X, not astringent, more intense colouring than that of control, soft
		Control		23 XI. astringent, hard
29 X	„Maru“	1. Ethylene — alcohol 20 cm^3, 72 hours, 17 kg of fruit	9	1 XI, not astringent, intense red colour
		2. Ethylene — alcohol 20 cm^3, every 24 hours, in all 4 recharges; 17.6 kg of fruit	9	2 XI, not astringent, intense red colour, soft
		3. Ethylene — alcohol 20 cm^3, 120 hours, 17.3 kg of fruit	9	3 XI, not astringent, intense red colour. soft, cracks in the fruit
		Control		23 XI, astringent, some only slightly, orange colour
		In autoclave		
30 X	„Maru“	Ethylene — alcohol 10 cm^3, 72 hours, 18 kg of fruit	2.5	2 XI, not astringent, do not differ in colour from control, hard
		Control		See above
3 XI	„Maru“	Ethylene — alcohol 10 cm^3, 72 hours, 22.5 kg of fruit	2	6 XI, not astringent, orange colour as that of control, hard
		In boxes		
		1. Ethylene — alcohol 20 cm^3, 72 hours, 12 kg of fruit	12.5	6 XI, not astringent, red color, soft
		2. Ethylene — alcohol 20 cm^3, 72 hours, 30 kg of fruit		„

The experiments show 1) that persimmons lose their astringent taste and acquire all the characteristics of ripeness — softness, colour of ripe tomatoes, and easily removable skin — after 72 hours of continuous treatment by the compound. the compactness of packing being 1 kg of fruit per 4—5 litres of volume; 2) that the fruit may be packed in the chamber as tight as possible (1 kg per 2 litres), but then only the astringency disappears, while the colour and hardness of the fruit differ but little from those of the control ones. Only in 3—4 days do they become quite ripe. The control fruit retained in their mass their astringency even 28—30 days later and showed no signs of maturity. Part of them even rotted.

The next step in our work was an attempt to throw some light on the chemistry of artificial ripening.

Formation of Ethyl Alcohol during Ripening

In our experiments of ripening tomatoes on the plant ([6]) we injected ethyl alcohol solutions into the fruits. The fruits always attained full maturity in 10—12 days. Such results, and especially the fact that it was possible by means of alcohol injections to cause fruits of the size of a walnut or even of a cherry to ripen, induce one to consider alcohol as playing a very important part in the chemistry of artificial ripening of fruit, not only on the living plant but also after picking.

It had been thought that the practical methods of ripening persimmons, namely, packing the fruit in sake casks (Japan), or keeping them in a carbon dioxide armosphere (U. S. A.), consist in depriving the fruit of oxygen, in „suffocating" them. The resulting anaerobic conditions lead to the formation of ethyl alcohol in the fruit. Ethyl alcohol becomes, as in the case of injections, the active factor in artificial ripening. It was also assumed that ethylene does not act directly, but through the formation of ethyl alcohol.

The experimental problem consisted in measuring the alcohol in the fruits after their treatment by various chemicals. On the completion of the treatment a 70—75 g sample was taken from several persimmons. This was twice distilled and alcohol measured in the distillate. 5 cm^3 0.5 N $K_2C_2O_7$ and 5 cm^3 concentr. (sp. wt 1.84) H_2SO_4 were added to 5 cm^3 of the distillate. In 20 minutes, on the oxidation of the whole alcohol, the excess of $K_2C_2O_7$ was determined by titrating with 0.1 N $FeSO_4$ according to Knop's method ([7]). This combined method, checked by us on hundreds of analyses, gives quite satisfactory results.

Preliminary experiment

An autoclave sterilizer of 45 litres capacity was packed with 22.5 kg of persimmons of the „Chachia" variety. 10 cm^3 of a solution of ethylene in alcohol was then introduced. The fruit were kept for 72 hours in the vapours of this mixture. The fruit lost all its astringency but as regards colour and hardness differed but little from the control. A 50 g sample, collected from five similar fruits, contained 60.9 mg of 0.122 % alcohol. Hence, the total amount of alcohol in all the 22.5 kg of fruit must be 26—28 g, i. e. the quantity of alcohol determined at the end of the experiment was 3—3 1/2 times greater than the amount introduced into the chamber. There is no doubt that the fruits could not absorb all the 10 cm^3 of alcohol during their stay in the autoclave. Alcohol was never detected in the immature control fruits.

These results confirm the assumption to the effect that alcohol accumulates in fruits under conditions of artificial ripening. The amount produced approximately corresponds to that which was introduced into tomatoes by the injection of 12 % solution and which caused an acceleration in ripening.

Experiments were next designed to solve the question whether alcohol is produced during ripening by ethylene, the most widely used compound, and also during ripening by alcohol alone and carbon dioxide. The experiments were carried out with the „Maru" variety in exsiccators of 10 litres capacity. The results are summarized in Table 2.

This table shows that all the methods of artificial ripening tested by us, viz., by ethelene and alcohol, alcohol, carbon dioxide, result in the formation of ethyl alcohol in the fruit. Ethylene, the most effective of all known compounds, causes, when in concentration 1 : 1000, the formation of alcohol to the amount of 0.095—0.119 %, while when its concentration is 1 : 3500, there forms 0.048—0.08 % of alcohol. As analyses show, ethyl also forms to the amount of from 0.040 to 0.078 % during the normal process of ripening of the picked fruit.

A number of authors have already disclosed the presence of ethyl alcohol in fruit during normal ripening: Gerber ([8]) and Müller-Thurgau ([9])

Table 2

Date	Experimental conditions	Amount of alcohol		Condition of fruit
		In percentage	Total amount in mg	
11 XI	Ethylene 10 cm³, 16 fruits, 2.610 g	In 100 hours 0.095	2.470	In 100 hours, no astringency whatsoever, colour organge-yellow, same as control, soft
11 XI	Ethylene 10 cm³ (the same fruit)	In 124 hours 0.119		
11 XI	Ethylene — alcohol 1.5 cm³, 30 fruits, 4.810 g	In 100 hours 0.045	2.100	No astringency, colour of ripe tomato, softer than those treated with ethylene
11 XI	Ethylene — alcohol 1.5 cm³ (the same fruit)	In 124 hours 0 052		
17 XI	Ethylene 3.5 cm³, 16 fruits, 2.560 g	In 100 hours 0.048	1.125	Same as in first experiment
17 XI	Ethylene 3.5 cm³ (the same fruit)	In 172 hours 0.068		
17 XI	Ethylene — alcohol 1.5 cm³, 28 fruits, 4.520 g	In 100 hours 0.034	1.530	Same as in second experiment
17 XI	Ethylene — alcohol 1.5 cm³ (the same fruit)	In 172 hours 0.045		
17 XI	Alcohol 1.5 cm³, 29 fruits, 4.650 g	In 100 hours 0.056	2.576	In 100 hours astringent, orange-yellow colour, hard In 172 hours no astringency whatsoever, colour orange-yellow, sams as control, hard
13 XI	Carbon dioxide, 15 fruits, 2.410 g	In 13 days 0.425	10.200	No astringency, colour orange-yellow, same as control, soft
	Control			
	a) before experiment	0.0	0.0	Colour orange-yellow, very hard, strongly astringent
	b) in exsiccator	In 100 hours 0.0	0.0	Same as above
20 XI	Normally ripened fruit	0.058 0.040 0.078		No astringency whatsoever, colour of ripe tomato, very soft

in pears, Onslow and Barker ([10]) in oranges, Thomas ([11]) in apples, and Gustafson ([12]) in tomatoes. According to the data of the last named, the alcohol content ranges in green and ripe-red tomatoes from 0.12 to 0.016% and in orange-red ones from 0.023 to 0.25%. The formation of alcohol during both normal and artificial ripening, as also the stimulating effect of injected alcohol solutions on ripening, suggest that there is no difference in the chemistry of normal end artificial ripening.

The action of stimulating substances, as ethylene and alcohol, seems to affect the aerobic oxidizing phase of the process of respiration. As a result of the disturbance, possibly only partial, of the aerobic phase of normal respiration, this last is changed. It becomes anaerobic to a considerable degree, and consequently alcohol is produced. No doubt, during normal ripening, respiration is likewise affected (to a certain degree), and partial anaerobiosis occurs. It is difficult to explain the formation of alcohol during normal respiration otherwise.

In connexion with the formation of ethyl alcohol and its stimulating effect there arises the question whether ethyl alcohol is the direct causative agent of ripening or only an indicator of deeper processes of an anaërobic nature which cause ripening. The answer to this question, based on experiments, is somewhat complicated. It is necessary to separate the action of the alcohol used as a stimulant of ripening from the same as the product of anaerobiosis caused by the stimulant. When ethylene is used, the alcohol produced may be considered as a stimulant of ripening, when looked upon from the standpoint of experimental data, and as an indicator of the anaerobic processes caused by the ethylene. From this point of view the alcohol used in injections must be regarded as a stimulant causing anaerobiosis, the same as ethylene.

Further efforts should be made to elucidate the physiological importance of alcohol in the ripening process.

Institute of Plant Physiology,
Academy of Sciences of the USSR.
Moscow.
Batum Botanical Gardens.

Received
27. I. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] H. C. Gore, Bull. No 141, Bureau of Chem., U. S. Dept of Agr., 1911; No 155, 1912. [2] Overholser, Proc. Amer. Soc. Hort. Sci., 1927, 2 6—265. [3] Harvey and Regeimbal, Proc. Amer. Soc. Plant Physiologists, abstracts of papers, Philadelphia, 1926. [4] W. B. Davis and Church, Journ. Agric. Res, **42** (3), 165—181, 1931. [5] С. Солдатенков, ДАН, I, № 7-8, 1935. S. Soldatenkov, C. R. Acad. Sci. URSS, I, No 7-8, 1935. [6] С. В. Солдатенков и М. Г. Кубли, ДАН, I, № 2, 1934. S. Soldatenkov and M. Kubli, C. R. Acad. Sci. URSS, I, № 2, 1934. [7] J. Knop, Journ. Amer. Chem. Soc., **46**, 263, 1924. [8] M. C Gerber, Am. Sci. Nat. Bot., VIII, 4, 1—279, 1896. [9] Müller-Thurgau, Landwirt. Jahrb. Schweiz, **29**, 397, 1915. [10] Onslow and Barker. Report Food Investigation, 1927, 35. [11] M. Thomas, Bioch. Journ. **19**, 927—947, 1925. [12] Gustafson, Plant Physiology, **9**, 359—367, 1934.

ЗООЛОГИЯ

И. КОЖАНЧИКОВ

РОЛЬ БЕСКИСЛОРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В ЛИЧИНОЧНОЙ ДИАПАУЗЕ НЕКОТОРЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ *PYRALIDAE*

(*Представлено академиком С. А. Зерновым 20 II 1935*)

Настоящее сообщение касается физиологических процессов, обнаруженных у диапазирующих гусениц *Pyralidae (Loxostege sticticalis* L. и *Pyrausta nubilalis).*

Гусеницы этих видов впадают в диапазирующее состояние в конце (иногда средине) лета и лишь весной следующего года, т. е. через 7—9 мес., окукляются. В этом состоянии они оказываются весьма стойкими к самым различным влияниям — низкая температура, пребывание под водой без достаточного доступа кислорода и пр.

Исследование физиологических процессов гусениц, находившихся в диапаузе и взятых из природы, показали, что для них является характерным наличие аноксибиотического процесса, что и является причиной стойкости их к пребыванию без воздуха или кислорода. Следующая табличка иллюстрирует стойкость гусениц к пребыванию под водой, как имевшей кислород, так и лишенной воздуха и изолированной под ртутью.

Таблица 1—Table 1

t° C	Кукурузный мотылек (вымирание)				Луговой мотылек (вымирание)			
	Кислородная With oxygen		Бескислородная Without oxygen		Кислородная With oxygen		Бескислородная Without oxygen	
	Начало Beginning	Конец End	Начало Beginning	Конец End	Начало Beginning	Конец End	Начало Beginning	Конец End
6— 7	10	22	0.5	11	—	—	—	—
9—10	7	14	0.5	4	—	—	—	—
15	1	8	0.5	4	6	9	2	8—9
25	1	3	0.5	2	3	6	4	5

Длительность пребывания под водой дана в сутках. Как видно из приведенных цифр, кукурузный мотылек в воде, не лишенной кислорода, может находиться не погибая в общем вдвое более долгий срок, чем в бескислородной среде; в обоих случаях длительность пребывания, не сопровождавшаяся гибелью, возрастает с понижением температуры. Что касается лугового мотылька, то здесь нет разницы во влиянии как кислородной, так и бескислородной среды. Разница для кукурузного мотылька, следовательно, стоит в связи со способностью использовать им кислород, растворенный в воде.

Диапаузирующие гусеницы, как указывалось выше, характеризуются наличием аноксибиоза. Исследование степени компенсаторного поглощения кислорода после пребывания под водой показало наличие значительной компенсации. Следующая кривая иллюстрирует течение процесса. Гусеница кукурузного мотылька весом в 90 мг с исходным поглощением кислорода в 164 мм³ за 1 час на 1 г живого веса после пребывания под водой без кислорода в течение 24 часов дала следующую кривую:

Таблица 2—Table 2

Время после асфиксии (в мин.) Time after asphyxy (in minutes)	Кислород в переводе на 1 г живого веса на 1 час Oxygen in mm³ per 1 g and 1 hour
25	11.9
20	571.8
20	1058.0
20	618.1
20	464.0
20	476.0
20	191.0

После асфиксии насекомое было вынуто неподвижным; через 2 часа пять минут оно пришло к активному состоянию, дав значительное компенсаторное поглощение кислорода. Как выяснилось в дальнейшем, это окисление имеет большую зависимость не только от длительности пребывания, но и от температуры, при которой насекомое находилось без кислорода. Следующая табличка иллюстрирует полученный материал.

Таблица 3—Table 3

Длительность аноксибиоза (в часах) Period of asphyxy (in hours)	Исходное поглощение O_2 в мм³ Initial ox gen consumption	Длительность восстановления (в часах) Period of recovery (in hours)	Величина повышения поглощения O_2 при максимуме Maximum value of oxygen consumption after asphyxy	Степень возрастания окисления Coefficient of increase of O_2 consumption
25° C				
12	178.0	2.25	521.0	2 36
24	164.0	2 50	1058.0	6.46
36	294.0	36.00	1184.0	4.36 (погибло)
15° C				
24	139.0	2.25	284.0	2.03
60	165.0	3.00	441.0	2.34
74	154.0	3.50	530.0	3.44

Эти цифры свидетельствуют о наличии своеобразного процесса, в результате которого затрачиваются вещества, которые в дальнейшем или дают полное окисление и восстановление организма, или могут приводить к гибели его, возможно за счет или одностороннего истощения или отравления. Исследование количества жира различных фракций* показало, что в результате пребывания под водой в течение 3 суток гусеницы кукурузного мотылька теряют около 2% жира, растворимого только в эфире (нейтральные жиры). Так при наличии общего количества жира в 56.6% от сухого вещества, из которого 3.8% экстрагируемого только эфиром, 41.7% экстрагируемого и эфиром и спиртом и 14.1% экстрагируемого только спиртом, после пребывания при 26° C в кислородной среде под водой гусеницы имели 1.6% первых жиров, 41.9% вторых и 13.6% третьих. Как видно, влияние коснулось лишь первой группы и отчасти последней. Гусеницы лугового мотылька не дали ясной картины, что возможно стоит в связи не только с использованием жира, но и углерода.

Таблица 4—Table 4

Стадия развития гусениц Stages of development	Развитие при 15° C Development at 15° C			Развитие при 30° C Development at 30° C		
	Эфирная вытяжка Extraction by ether	Спиртовая вытяжка Extraction by spirit	% вытяжки спиртовой % of spirit extraction	Эфирная вытяжка Extraction by ether	Спиртовая вытяжка Exctraction by spirit	% вытяжки спиртовой % of spirit extraction
II	12.0	12.0	50.0	15.8	9.9	61 4
IV	7.7	32.7	83.0	11.3	13.9	55.1
V	12.8	26.0	69.8	21.4	19.5	32.9

* По методу Сокслета.

Исследование количества и состава жира в гусеницах, развивавшихся в различных термических условиях и в одном случае впадавших в диапаузу, а в другом не впадавших, дали следующие величины (эти величины даны для лугового мотылька, см. табл. 4).

Как видно из приведенных цифр, ранние фазы гусеничного развития независимо от термических условий содержат значительный процент жиров, экстрагируемых спиртом, но не экстрагируемых эфиром. С развитием в условиях оптимума, где не наблюдается диапаузирования, к моменту прекращения питания количество жиров этой фракции сильно падает, причем значительно возрастают жиры, экстрагируемые эфиром. Если сопоставить период от прекращения питания до окукления (период диапаузирования) с составом жира в последнем возрасте при развитии в тех или иных условиях температуры, то оказывается известная зависимость между сопоставляемыми величинами.

Таблица 5—Table 5

t° C	Длительность развития гусениц Duration of development	Длительность диапаузирования Duration of diapause	% (к сухому веществу) % of extract (in relation to dry substance)		% спиртовой вытяжки в жире (к общему их количеству) % of spirit extract in relation to the whole quantity of fats
			Спиртовой вытяжки Spirit	Эфирной вытяжки Ether	
36.6	8.0 (14 — 7)	3.6 (5 —2)	13.8	15.2	50.0
32.7	7.0 (8.1— 6)	3.2 (4 —2)	16.7	19.0	47.0
30.9	6.2 (7 — 6)	3.0 (3.0—3)	14.5	17.0	42.0
26.9	9.0 (10 — 8)	5.0 (10 —3)	10.5	21.4	33.0
22.3	13.1 (14 —13)	14.0 (35 —3)	14.3	10.9	57.0
20.8	15.0 (27 —14)	11.0 (28 —6)	13.5	12.1	62.0
15.3	28.9 (31 —25)	Не окукляются Do not pupate	26.0	12.8	70.0

Эти цифры свидетельствуют о том, что с повышением температуры развития до известного предела наблюдается как укорочение периода диапаузирования, так и уменьшение процента жиров, экстрагируемых только спиртом. Что данные условия развития приводили к глубоким изменениям в организме свидетельствует и то, что насекомые, развивавшиеся при 15° С, при перенесении их в температуру 30° С тем не менее не окуклялись, оставаясь в состоянии диапаузы до месяца и более. С другой стороны, температура 15° не является сама по себе пределом для окукления, ибо насекомые, развивавшиеся при 25—30° С и перенесенные в температуру 15° С, тем не менее очень скоро окукляются (через 5—6 суток, нередко скорее); более того, окукление может происходить и при температуре в 5—6° С, если развитие протекало в условиях оптимума.

Исследование состава жира гусениц, развивавшихся в условиях 15° и диапаузировавших при 18 и 25° С в течение месяца, дало в первом случае 36% жиров, экстрагируемых спиртом, и во втором 20%. Как видно, исчезновение этой фракции во-первых зависит от температуры, при которой происходит диапаузирование, и во-вторых является процессом, характерным для диапаузирования гусениц лугового мотылька.

Сопоставляя весь вышеприведенный материал, мы имеем возможность сделать вывод, что диапаузирующее состояние исследованных насекомых характерно наличием аноксибиотического процесса и что

этот процесс у кукурузного мотылька течет за счет жира; с другой стороны, развитие в неоптимальных термических условиях приводит к задержке перехода жиров в то состояние, которое типично для состояния окукления (высокий процент нейтральных жиров), и этот переход жира происходит в состоянии диапаузирования, которое есть основания считать лишь следствием этого процесса.

Если подойти к этому с несколько более общей точки зрения (имея в виду, что помимо жиров можно ожидать перехода в измененное состояние очень многих веществ), то состояние диапаузирования можно рассматривать как компенсаторный период к росту в неблагоприятных условиях, представляющее собой химическое дозревание организма, текущее преимущественно путем внутримолекулярных перестроек.

Зоологический Институт.
Академия Наук СССР.
Ленинград.

Поступило
20 II 1935

ZOOLOGY

THE ROLE OF ANOXYBIOTIC PROCESSES IN THE LARVAL DIAPAUSE OF SOME *PYRALIDAE*

By I. KOŽANČIKOV

(*Communicated by S. A. Zernov, Member of the Academy, 20. II. 1935*)

The present paper gives the results of the investigations of physiological processes in the larvae of *Pyrausta nubilalis* and *Phlyctenodes sticticalis* in diapause.

The larvae of these species in diapause are very resistant to different influences, such as low temperature, anaerobic conditions, etc.

Table 1 (p. 323) shows the effect of immersion under aerobic and anaërobic conditions of the larvae of both species in the last stage in diapause. It shows the larvae of both species to be very resistant to immersion; the larvae of *Pyrausta nubilalis* show a considerable difference in the time of survival under anaerobic and aerobic conditions. They bear twice as long the immersion under aerobic conditions, which shows that the larvae of this species utilize the oxygen dissolved in water.

The investigation of the oxygen consumption of the larvae of *Pyrausta nubilalis* (taken from the field in diapause) after the immersion both under aerobic and anaerobic conditions showed a considerable increase in the oxidation as against its initial level. The measurements were performed by Krogh's method.

Table 2 (p. 323) shows the curve of the oxygen consumption of a *Pyrausta nubilalis* larvae after immersion in anaerobic conditions during 24 hours.

The investigation of this compensative oxygen consumption as an indicator of the anoxybiotic processes showed that the high temperature and time during which the larvae remained under anaerobic conditions increase its intensity and the duration of the period of recovery (Table 3, p. 324).

The larvae of both these species during the period of growth and feeding never showed such an increase of oxygen consumption after immersion: they were not resistant to immersion under anaerobic as well as aerobic conditions.

The investigation of the fat content of the larvae of *Pyrausta nubilalis* before immersion and after it showed a reduction in quantities of fats dissolved with ether This is shown by the following figures:

	% of the fraction		
	Ether	Spirit and ether	Spirit
Before immersion	3.6	41.7	14.1
After immersion at 25° C, 3 days	1.6	41.9	13.6

The investigation of the fat metabolism of *Loxostege sticticalis* larvae showed a very great difference in its content and its composition during the develoment under different thermal conditions. Table 4 (p. 324) shows this difference.

The earlier stages are characterized by the prevalence of the fats extracted only with alcohol. The full grown larvae developed under optimal thermal conditions show on the contrary a prevalence of the ether extract. The figures for the full grown larvae which were bred at 15° show a great similiarity with those for the larvae of the third and fourth stages developed at 30° C.

The comparison of the duration of the period of praepupa of the larvae developed at different temperatures with the constitution of the fats of these larvae in the last stage shows a paralellism between the percentage of the fats extracted with alocohol and the duration of the period of diapause (see Table 5, p. 325).

The larvae bred at 15° C never pupated at this temperature, although those developed at 25—30° C pupated at this temperature very rapidly. On the contrary, the larvae developed at 15° C were in diapause during some months if placed at 25° C. An investigation of the fat of the larvae in diapause after a period of a month showed that the fats extracted with alcohol partly disappeared.

36% of such fats were found after a month of diapause at 18° C and only 20% at 35° C after the same period.

The investigation may be summarized as follows. The larval diapause of the *Pyralidae* investigated is characterized by anoxybiotic processes which show a very great dependance upon temperature. The anoxybiotic processes lead to the utilization and decomposition of fat. The fat metabolism of the larvae under conditions which lead to the diapause show an inhibition in comparison with the development under optimal conditions. The composition of fat is changed during the period of diapause.

The larval diapause represents a compensative period to the development in unfavourable conditions and is characterized by anoxybiotic rearrangements.

Institute of Zoology,
Academy of Sciences of the USSR.
Leningrad.

Received
20. II. 1935.

ЗООЛОГИЯ

Л. К. ЛОЗИНА-ЛОЗИНСКИЙ

АНАБИОЗ У ГУСЕНИЦ КУКУРУЗНОГО МОТЫЛЬКА (*PYRAUSTA NUBILALIS* HÜBN.) ПРИ ЗАМЕРЗАНИИ

(*Представлено академиком А. А. Рихтером 20 II 1935*)

Исследования Пэйн ([9, 10]), Робинсона ([12]), Сахарова ([15]), Калабухова ([4, 5]) и других авторов по анабиозу и холодостойкости насекомых показывают, что насекомые погибают при замерзании. Только относительно взрослых жуков *Popillia japonica* Пэйн ([10]) указывают на выносливость их к замерзанию при — 20°. Гибель при замерзании наступает и у других пойкилотермных животных — рыб ([3]), амфибий и рептилий, а также у гомотермных — летучей мыши ([5]).

Изучение холодостойкости различных фаз и возрастов таких насекомых как луговой мотылек и озимая совка, а также червей *Lumbricus* и икры форели, привело меня к подобным же результатам.

Все эти факты, полученные разными методами, и критическая оценка старых данных, говорящих о выносливости к замерзанию некоторых организмов, приводят новейших исследователей [Калабухов ([5])] к выводу, что анабиоза при замерзании нет.

Явления анабиоза при замерзани у насекомых впервые разработаны Бахматьевым (1900—1912). По многочисленным исследованиям Бахметьева при охлаждении насекомых в криоскопе организм переохлаждается до некоторой температуры, например —10°, которую он называет „критической", после чего наступает температурный скачек с повышением температуры тела до точки замерзания соков (вследствие выделения скрытой теплоты при образовании льда в тканях). В дальнейшем температура тела понижается и когда она достигает снова „критической" (т. е. —10°) или ниже ее, то организм погибает, но если насекомое извлечь из криоскопа до того, как температура его тела после начала замерзания достигла „критической", насекомое после оттаивания „оживает". В это время организм, согласно мнению Бахметьева, будучи замороженным, находится в состоянии анабиоза Подобное толкование анабиоза не имеет практического значения и большого теоретического интереса, так как „оживание" наступает лишь до того, как температура тела достигает „критической", чего в естественных условиях не бывает: температура организма падает до тех пор, пока она не достигает температуры окружающей среды. Положение Бахметьева о зависимости между „критической" температурой и выживаемостью организма оказалось неверным. Гибель находится в прямой связи с вредоносным действием образующегося льда в организме, а не с „критической" температурой ([15, 4, 5, 6]). Также неправильным оказывается утверждение Бахметьева, что соки насекомого полностью замерзают при температуре, близкой к „критической". Большинство насекомых способны выдержать только кратковременное — в течение нескольких минут — охлаждение на несколько градусов ниже точки замерзания их соков, когда процесс образования льда в тканях еще не закончился, как это и имело место у Бахметьева и других исследователей. Когда это действие льда не оказывается губительным для организма, когда насекомое, замерзая, охлаждается до температуры среды и в замерзшем состоянии сможет пробыть часы и сутки и после оттаивания не только реагировать на раздражения, но нормально продолжать цикл своего развития, — только

в этих случаях можно говорить об анабиозе при замерзании. Именно с подобным явлением мы столкнулись при изучении холодостойкости диапаузирующих гусениц кукурузного мотылька.

Методика

Определения температуры тела гусеницы и среды производились термоэлектрическим методом при помощи чувствительного зеркального гальванометра и термопар из меди—константана. Термоигла вводилась в тело гусеницы таким образом, что никакого повреждения тканей не происходило. Это достигалось вворачиванием не заостренного конца термоиглы в задний участок тела вместе с этим участком, подобно вворачиванию пальца перчатки.

Анабиоз

По характеру падения температуры тела можно судить о том замерзла ли гусеница, или она была переохлаждена. Замерзание легко обнаруживается температурным скачком или временной остановкой в падении температуры, что вызывается выделением скрытой теплоты при замерзании. Замерзшие гусеницы всегда твердые, тогда как переохлажденные даже до —21° и ниже, остаются совершенно нормальными, мягкими. Диапаузирующие гусеницы до опытов содержались в условиях отрицательных температур на открытом воздухе в стеблях конопли в течение всей зимы 1934 г. В течение опытов температура среды (в криоскопе при помощи соответствующих криогидратов) поддерживалась постоянной. Результаты опытов представлены на табл. 1.

Таблица 1

Длительность экспозиции	Не замерзло гусениц	Из них выжило (в %)	Замерзло гусениц	Из них выжило (в %)	Время опыта
Температура криогидрата — 11.2° С					
30 мин.	45	95.5	14	93.0	Апрель
24 час.	4	100.0	6	83.5	Октябрь
3 сут.	0	—	11	100 0	Ноябрь
t° криогидрата — 21.2° С					
30 мин.	43	88.3	48	62.5	Апрель
24 час.	7	100.0	18	100.0	Ноябрь
3 сут.	8	100.0	14	93.0	„
8 сут.	0	—	20	100.0	Декабрь
t° криогидрата — 30° С					
24 час.	0	—	20	95.5	Январь
3 сут.	0	—	20	85.0	„

Гусеницы после оттаивания в лабораторном помещении (14—16°) через 30—40 мин. начинали реагировать на раздражение, а через час начинали активно ползать и забираться в стебли конопли, а несколько позже — строить кокон. Больший процент гибели гусениц, испытанных в апреле, несмотря на кратковременное охлаждение, связан с тем, что весенние гусеницы с повышением температуры среды становятся менее холодостойки, чем осенние и зимние. Последнее явление обусловливается повышением точки замерзания соков гусеницы. Гусеницы, содержавшиеся в стеблях конопли в условиях естественной наружной температуры в январе 1935 г., с наступлением сильных морозов оказались подвергнутыми колебаниям температуры от —22 до —27° в течение 15 дней. По

вскрытию 100 стеблей с гусеницами 44 гусеницы оказались переохлажденными, а 56 — замерзшими (которые после оттаивания показали 95% выживаемости). Скорость оттаивания, а также повторное замораживание после оттаивания никакого влияния на понижение выживаемости не оказали.

Температура переохлаждения и точка замерзания

При первом охлаждении гусеницы кукурузного мотылька переохлаждаются всегда до температуры ниже —4°. При более низкой температуре часть гусениц замерзает, причем способность к переохлаждению лишена закономерности, что видно из следующих данных: выше —10 замерзло 14 гусениц, или 13.4%, между —10 и —18° — 48 гусениц, или 45.6%, и между —19 и —30° — 43 гусеницы, или 41%. Способность к большему переохлаждению, как оказалось, несколько усиливается в течение зимы. Столь сильная вариация в переохлаждении встречается редко и показывает, что необычайная холодостойкость гусениц кукурузного мотылька не является следствием их способности переохлаждаться, а возникает в результате выносливости к образованию льда в тканях. Сравнивая с другими гусеницами, зимующими в этой фазе в почве, например луговым мотыльком и озимой совкой, можно видеть огромное различие в их холодостойкости. Гусеницы озимой совки не способны к значительному переохлаждению и не выносят замерзания, гусеницы лугового мотылька весьма холодоустойчивы во время диапаузы благодаря своей способности переохлаждаться до температуры —20 и —30°, но при замерзании, однако, они погибают.

Точка замерзания (Δ) диапаузирующих гусениц кукурузного мотылька при содержании их в условиях температуры от +5 до —10° на открытом воздухе весьма низкая и колеблется между —3.75 — 5.75°, давая в среднем Δ = — 5.0. Δ раздавленных гусениц либо оставалась равной Δ неповрежденных, либо повышалась на несколько десятых градуса, сохраняя все же очень низкую величину, например —4.32 и —4.71°. Эти данные указывают на то, что точка замерзания целых гусениц очень близко определяет осмотическое давление их тканей, которое, следовательно, очень высоко.

Устойчивость к замерзанию необходимо поставить в связь со столь высоким осмотическим давлением. Действительно при —11.0° гусеницы хотя и замерзают, но сохраняют некоторую гибкость, указывающую на то, что в этом случае имеет место лишь частичное замерзание. Часть жидкости в полостях и тканях, вымерзая, становится еще более концентрированной и не может обратиться в лед при —11°. Однако, способность выносить замерзание при —21 и —30° в течение длительного срока является весьма загадочной. Гусеницы становятся совершенно твердыми, как стекло ломаются. После оттаивания подобные гусеницы оказываются вполне нормальными и активными. Происходит ли полное замерзание всех жидкостей, нам пока не известно. Но работы Рубнера ([13]), Тенеса ([14]), Робинсона ([11]), Моргана ([8]) опираются как на факт, что при —21° происходит полное замерзание „свободной“ воды в мышцах, крови позвоночных и тканях насекомых.

Такая необычайная морозоустойчивость и анабиоз гусениц кукурузного мотылька, однако, исчезает при помещении их в среду со 100% влажностью с температурой 22° и выше.

Так в ряде опытов после 2—7-суточного содержания при этих условиях они были испытаны на холодостойкость.

Таблица 2

Длительность экспозиции (в мин.)	Не замерзло гусениц	Из них выжило (в %)	Замерзло гусениц	Из них выжило (в %)	Время опыта
Температура криогидрата — 11.2° С					
30	18	89.0	6	16.6	Апрель
Температура криогидрата — 21.2° С					
30	5	20.0	17	17.6	„

Точка замерзания повысилась в среднем до —1.74°, давая колебания от —1.42 до —2.10°. В дальнейшем она достигла —1.08° в среднем. Причина подобного явления повидимому лежит в поглощении воды гусеницами, которое обнаружено опытами А. С. Мончадского и подтверждается опытами И. И. Лукаша и моими. С другой стороны, под влиянием большой атмосферной влажности гусеницы выходят из состояния диапаузы, и у них начинаются процессы гистолиза. В этот период они теряют холодостойкость и погибают даже при сравнительно высоких температурах —4—11°. Подобную гибель следует объяснить нарушением обмена веществ, начинающего протекать более интенсивно в период развития.

Таким образом способность к анабиозу свойственна лишь определенному этапу — диапаузе — в цикле развития гусениц кукурузного мотылька.

Лаборатория экологии
Института им. Лесгафта.
Ленинград.

Поступило
20 II 1935.

ZOOLOGIE

DIE ANABIOSE BEI DEN RAUPEN DER *PYRAUSTA NUBILALIS* HÜBN. NACH GEFRIERUNG

Von L. K. LOZINA-LOZINSKIJ

(*Vorgelegt von A. A. Richter, Mitglied der Akademie, d. 20. II. 1935*)

ZUSAMMENFASSUNG

Die Raupen der *Pyrausta nubilalis* (d. 5-ten Stadiums) überwintern nach Aufhören der Ernährungsperiode im Zustande der Diapause.

Während der Diapause sind dieselben zur Anabiose befähigt.

Für eine Temperatur von — 21° findet bei ungefähr 60% der Raupen die Gefrierung statt; dieselben werden hart und zerbrechlich wie Glas, sind jedoch nach 8 Tagen eines solchen Zustandes sie noch lebensfähig.

Nach schnellem Auftauen bleiben sie im Laufe einiger Stunden passiv, dann aber äussern sie aktive Bewegungen — kriechen in die Stengel des Hanfes, fangen an dieselben zu benagen und Kokons zu bauen.

Der Überlebensprozent sowohl der überkalteten als auch der gefrorenen Raupen ist ungefahr derselbe (nahezu 100%).

Während der Diapause schwankt der Gefrierpunkt bei den Raupen zwischen — 3.75° und — 5.75°.

Sobald die Raupen in eine mit Wasserdämpfen gesättigte Atmosphäre und in die Temperatur von ungefähr 20° versetzt werden, hört bei ihnen die Diapause auf und sie beginnen sich einzupuppen.

Bei Vorhandensein von Kontaktwasser nehmen die Raupen erheblich an Gewicht zu, so dass sich das letztere bei ihnen in einigen Fällen verdoppelt. (Nach Mončadskij; nicht veröffentlichtn.)

Meinen Beobachtungen gemäss steigt unter diesen Bedingungen der Gefrierpunkt manchmal schon im Laufe eines Tages bis — 1.3°.

In dieser Periode nimmt die Kälteresistenz sehr schnell und bedeutend ab, was sich im Eingehen von etwa 80—83% der Raupen bei der Temperatur — 21° äussert, und zwar findet dieses sowohl bei überkalteten, als auch bei gefrorenen Raupen statt.

Bedeutend höhere Temperaturen (— 11° bis — 4°), besonders während der Histolyse, rufen dieselben Erscheinungen des Todes der Raupen, jedoch in etwas geringenem Prozentsatz, hervor.

Diese Tatsachen zeigen, dass der Kältetod bei Raupen dieser Entwicklungsperiode infolge der Stoffwechselstörung eintritt, während im Laufe der Diapause die Raupen eine hohe Kälteresistenz aufweisen, wobei sie nach Gefrierung die Anabiose durchmachen.

Laboratorium für Oekologie
des Instituts Lesshaft. Leningrad.

Eingegangen
d. 20. II. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] Бахметьев, Арх. биол. наук, т, VIII, в. 3, 1900. [2] Бахметьев, ZS. f wiss. Zool., Bd. 67, 1900. [3] Бородин, Zoolog. Jahrb., 1934. [4] Калабухов, Бюлл. Моск. общ. исп. прир., № 2, 1933. [5] Калабухов, ДАН. № 7, 1934. [6] Лозина-Лозинский, Сб. ВИЗР, № 7, 1934. [7] Максимов, Изв. Лесн. инст., т. 25, 1913. [8] Morgan, Proc. Roy. Soc., 105, 1929. [9] Payne, Ecology, 7, 1, 1926. [10] Payne, Biol. Bull., 55, № 3, 1928. [11] Robinson, Journ. Econ. Ent., 20, 1927. [12] Robinson. Journ. Agric. Res., 37, № 12, 1928 [13] Rubner, Ber. d. Preuss. Akad. d. Wiss. Physikmathem. Kl., 1, 1922. [14] Thoenes, Biochem. ZS., 157, 1925. [15] Сахаров, Журн. оп. агр. Юго-Вост., 6, в. 2, 1928

ЗООЛОГИЯ

Я. Д. КИРШЕНБЛАТ

К ВОПРОСУ О ПРОИСХОЖДЕНИИ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ НИДИКОЛОВ (ОБИТАТЕЛЕЙ ГНЕЗД)

(Представлено академиком С. А. Зерновым 23 II 1935)

За последние тридцать лет фауна гнезд различных млекопитающих и птиц привлекала внимание многих зоологов. В ряде стран Западной и Средней Европы (Англия, Франция, Голландия, Германия, Чехословакия, Австрия) в общих чертах уже выяснен как видовой состав обитателей гнезд, так и частота нахождения в них тех или иных видов. Классификация нидиколов разрабатывалась рядом исследователей (Joy, Roubal, Bickhardt, Sainte-Claire Deville, Falcoz, Heselhaus, Strouthal и Beier), причем учитывалось отношение обитателей гнезд не только к хозяевам последних, но и к полости, в которой расположено гнездо. Наибольший интерес для исследователя представляют те беспозвоночные, которые являясь типичными обитателями гнезд, проделывают в них все свое развитие и лишь на короткий срок покидают гнездо (для целей размножения и распространения вида). Среди этих типичных нидиколов встречаются виды: 1) более или менее равномерно распределенные по гнездам различных млекопитающих, 2) предпочитающие преимущественно

одного хозяина и, наконец, 3) такие, которые исключительно встречаются в гнездах одного вида теплокровных животных и лишь в виде редкого исключения попадаются в гнездах близких видов. Известны случаи, когда в гнездах разных млекопитающих живут разные виды одного рода жуков, например, в гнездах крота — *Aleochara spadicea* Er., у суслика (*Citellus citellus*) — *Aleochara breiti* Ganglb., у байбака (*Marmota bobak*) — *A. bobaki* Krása, у *Citellus dauricus* — *A. citellorum*, sp. n., у *Spermophilopsis leptodactylus* и *Rhombomys opimus* — *A. jacobsoni*, sp. n., у хомяка, кролика, полевки и некоторых других грызунов — *A. cuniculorum* Kr. Все эти виды обладают некоторыми общими признаками: очень длинными и стройными задними лапками, равными по длине задним голеням, и стройными усиками, длина предпоследних члеников которых не меньше их ширины. На основании этих признаков эти виды (за исключением *A. breiti* Ganglb.) объединены в подрод *Rheochara* Muls. Rey. *Aleochara breiti* Gnglb. обладает очень большими глазами, занимающими почти весь бок головы и выделена поэтому вместе с нижневолжским видом *A. parvicornis* Fauv., описанным по одному самцу, в подрод *Ophiochara* Bernh.

Казалось бы, следует предположить, что все эти формы произошли от общего предка, обладавшего длинными задними ногами и стройными усиками и жившего первоначально в гнездах различных млекопитающих, а затем превратившегося в каждом типе гнезд в особый вид. Так и предполагает ламаркист Ф. Цумпт (3): „Es gab vielleicht eine Urform, die gleichmässig in allen Nestern lebte". Он утверждает, что эта форма дала в дальнейшем все те виды *Aleochara*, которые встречаются в различных земляных гнездах.

При более тщательном изучении видов подрода *Rheochara* вскоре, однако, приходишь к выводу, что различные виды, объединенные в этот подрод, обнаруживают явственную близость с самыми различными видами подрода *Polychara* Muls. Rey. Так, например, *A. cuniculorum* Kr., близка к *A. laevigata* Kr., *A. jacobsoni*, sp. n. к *A. sareptana* Sols., *A. citellorum*, sp. n. к группе видов *fumata-sanguinea* и т. д. Еще Фалько (2) установил, что при сравнении норовых насекомых с их наземными родичами у первых наблюдаются как адаптивные признаки: удлинение и стройность усиков и задних ног. Следовательно, гораздо более вероятно предположение, что у различных представителей подрода *Polychara*, перешедших независимо друг от друга к жизни в гнездах млекопитающих, конвергентно развились эти микрокавернникольные признаки. Мы не имеем, поэтому, абсолютно никакого основания выделять их, как формы разного происхождения, в единый подрод *Rheochara* Muls. Rey.

Вопрос о выделении подрода *Ophiochara* Bernh. ставится нами также под сомнение. В материалах из нор *Citellus pygmaeus* Pall. из окрестностей Сталинграда обнаружено 2 экз. *Aleochara parvicornis* Fauv., причем оказалось, что большие глаза, занимающие почти весь бок головы, свойственны только самцу, а у самки глаза обычной величины и она не обнаруживает никаких существенных отличий, позволяющих отделить ее от других *Polychara* в особый подрод.

Считая принципиально возможной дальнейшую эволюцию нидикольных членистоногих в сторону специализации различных видов к определенным хозяевам, параллельно филогении последних, мы, однако, находим необходимым указать, что гораздо чаще имеет место переход и приспособление близких наземных или микрокавернникольных видов независимо друг от друга к нидикольному образу жизни, причем в результате естественного отбора под элиминирующим влиянием одинаковых (клима-

тических, эдафических и биотических) факторов среды у них возникают сходные признаки, вводящие в заблуждение систематиков не учитывающих их среды обитания и образа жизни.

Aleochara (Polychara) citellorum sp. n.

Черный, блестящий, надкрылья коричнево-красные, слегка затемненные на основании около щитка. Основание усиков, щупики и ноги желто-бурые, задние края стернитов и вершина брюшка красноватые.

Голова большая, немного уже переднеспинки, с густой, явственной пунктировкой. Усики стройные, умеренно утолщенные к вершине, их 5-й членик слабо поперечный, ширина предпоследних члеников на 1/3 больше их длины. Переднеспинка чуть уже надкрылий, с очень густой и умеренно нежной пунктировкой, как и голова, с бурой волосистостью. Надкрылья равны по длине переднеспинке, с очень густой, иногда почти сливающейся пунктировкой и желтоватой волосистостью, их задний край без выемки. Передние тергиты брюшка с равномерной густой и нежной, задняя половина задних тергитов с гораздо более редкой пунктировкой и темной волосистостью, стерниты с густой пунктировкой и желтоватой волосистостью. Задние ноги длинные и стройные, задние лапки равны по длине задним голеням. Длина 4 мм.

Забайкалье: горы Адун-Челон VIII 1929 (В. Бычков). В норе *Citellus dauricus* 1 экз. Тип в Зоологическом институте Академии Наук СССР.

По строению усиков и ног этот вид должен был быть отнесен к подроду *Rheochara* Muls. Rey, который, однако, является сборным. По ряду признаков *A. citellorum* sp. n. близка к группе видов *sanguinea-fumata* из подрода *Polychara*.

Aleochara (Polychara) jacobsoni sp. n.

Черный, надкрылья кирпично-красные, слегка затемненные у щитка. Вершина верхних челюстей, основание усиков, щупики, ноги и задние края стернитов брюшка буровато-красные.

Голова большая, немного уже переднеспинки. Усики умереннно утолщены к вершине, длина их 5-го членика едва больше его ширины, предпоследние членики слабо поперечные. Переднеспинка слабо поперечная, чуть уже надкрылий, с матовым блеском, с очень нежной, неглубокой, довольно густой пунктировкой и короткой темнобурой волосистостью, между точками с очень нежной, с трудом различимой шагренировкой. Надкрылья чуть короче переднеспинки, с нежной, густой пунктировкой и желтой волосистостью, их задний край перед задними углами со слабой выемкой. Брюшко сильно блестящее, суженное кзади, его боковые края сильно приподняты и отогнуты. Передние тергиты с равномерной, довольно нежной и густой, задние с гораздо более редкой пунктировкой и темнобурой волосистостью. Ноги очень длинные и тонкие, в особенности задняя пара, задние лапки почти равны по длине задним голеням, у ♂ задний край 6-го стернита с двумя выемками, посредине между ними вытянут назад в виде тупого выступа.

Длина 3.4—3.7 мм.

Казахстан: на границе Кизылкумов и Голодной степи у Сыр-дарьи, 10 V 1903 (Г. Якобсон). 2 экз.

Туркмения: Ашхабад, 2 I 1931, 30 I 1933 (Я. Власов) в норе *Spermophilopsis leptodactylus* Licht. 5 экз.

Живет также в норах *Rhombomys opimus* Licht.

Типы в Зоологическом институте Академии Наук СССР.

Близок к *Aleochara rutilipennis* Kr. (*sareptana* Sols.), от которой отличается меньшей величиной, короткой темнобурой волосистостью головы и переднеспинки, пунктировкой тела, строением усиков и ног и формой заднего края 6-го стернита самца. По строению усиков и ног, этот вид мог бы быть отнесен, как и предыдущий, к подроду *Rheochara* Muls. Rey.

Зоотомический кабинет
Ленинградского государственного университета.

Поступило
23 II 1935.

ZOOLOGIE

ZUR FRAGE NACH DER ENTSTEHUNG EINIGER NIDIKOLEN (NESTBEWOHNENDEN) ARTEN

Von J. D. KIRSCHENBLATT

(*Vorgelegt von S. A. Zernov, Mitglied der Akademie, d. 23. II. 1935*)

In den letzten dreissig Jahren hat die Fauna der Nester verschiedener Sängetiere und Vögel die Aufmerksamkeit mehrerer Zoologen auf sich gelenkt. In einigen Staaten West- and Mitteleuropas (England, Frankreich, Holland, Deutschland, Tschechoslowakei, Österreich) ist schon das Artenverzeichnis der Nestbewohner, sowie die Häufigkeit einzelner Arten in allgemeinen Zügen festgestellt. Die Klassifikation der Nidikolen wurde von einer Reihe Forscher ausgearbeitet (Joy, Roubal, Bickhardt, Sainte-Claire Deville, Falcoz, Heselhaus, Strouthal und Beier), wobei nicht nur das Verhalten der Bewohner der Nester zu den Wirtstieren, sondern auch zu der Höhle, in der sich das Nest befindet, beachtet wurde. Besonders interessant sind für den Forscher die Arten, welche als typische Nestbewohner in dem Nest ihre ganze Entwicklung durchmachen und es nur auf kurze Zeit (zwecks Vermehrung oder Artverbreitung) verlassen. Unter solchen typischen Nidikolen findet man Arten: 1) die mehr oder weniger gleichmässig in den Nestern verschiedener Säugetiere verbreitet sind, 2) solche, die einen Wirt mit Vorliebe aussuchen, und endlich 3) solche, die ausschliesslich in den Nestern einer bestimmten Warmblüterart leben und nur sehr selten in den Nestern einer nahe verwandten Art zu finden sind. Es sind Fälle bekannt, wo die Nester verschiedener Säugetiere von verschiedenen Arten einer Käfergattung bewohnt sind. So z. B. lebt beim Maulwurf — *Aleochara spadicea* Er., beim Ziesel (*Citellum citillus*) — *Aleochara breiti* Ganglb., beim Murmeltier (*Marmota bobak*) — *A. bobaki* Krasa, bei *Citellus dauricus* — *A. citellorum*, sp. n., bei *Spermophilopsis leptodactylus* und *Rhombomys opimus* — *A. jacobsoni*, sp. n., beim Hamster, beim Kaninchen, bei der Feldmaus und bei einigen anderen Nagern — *A. cuniculorum* Kr. Alle diese Arten besitzen einige gemeinsame Merkmale, nämlich sehr lange und schlanke Hintertarsen, welche so lang wie die Hinterschienen sind und schlanke Fühler mit nicht queren vorletzten Gliedern. Auf Grund der genannten Merkmale wurden diese Arten (ausser *A. breiti* Ganglb.) in die Untergattung *Rheochara* Muls. Rey. vereinigt. *Aleochara breiti* Ganglb. besitzt sehr grosse Augen und wird deshalb, zusammen mit einer nach einem einzigen Männchen aus Sarepta beschriebenen Art — *A. parvicornis* Fauv. in eine besondere Untergattung *Ophiochara* Bernh. ausgeschieden.

Anscheinend sollte man annehmen, dass diese Formen von einem gemeinsamen Vorfahren abzuleiten sind, der lange Hinterbeine und schlanke Fühler besass, anfangs in den Nestern verschiedener Säugetiere lebte, und sich erst später in jedem Nesttypus in eine besondere Art, verwandelt hat. So nimmt es auch der Lamarckist, F. Zumpt (3) an: „Es gab vielleicht eine Urform, die gleichmässig in allen Nestern lebte". Er meint, dass aus dieser Form sich später alle *Aleochara*-Arten, die in verschiedenen Erdnestern vorkommen, entwickelt haben. Bei sorgfältiger Untersuchung der Arten der Untergattung *Rheochara*, kommt man bald zur Feststellung, dass verschiedene Arten, die in dieser Untergattung vereinigt sind, deutliche Verwandtschaft zu ganz verschiedenen Arten der Untergattung *Polychara*

Muls. Rey aufweisen. So z. B. ist *A. cuniculorum* Kr. mit *A. laevigata* Kr. verwandt, *A. jacobsoni*, sp. n. mit *A. sareptana* Sols., *A. citellorum*, sp. n. mit *fumata-sanguinea*-Gruppe u. s. w. Schon Falcoz (²) hat festgestellt, dass beim Vergleich der nidikolen Insekten mit ihren Verwandten, die an der Erdoberfläche leben, die ersten die Verlängerung und Verschlankung der Fühler und Hinterbeine als adaptive Merkmale aufweisen. Daraus folgt die viel richtigere Annahme, dass bei verschiedenen Vertretern der Untergattung *Polychara*, die unabhängig voneinander zum Leben in den Säugernestern übergegangen sind, diese mikrokavernikolen Merkmale sich konvergent entwickelt haben. Deshalb haben wir kein Recht sie als Formen verschiedenen Ursprungs in eine einheitliche Untergattung *Rheochara* Muls. Rey zu vereinigen.

Die Aufstellung der Untergattung *Ophiochara* Bernh. wird von uns auch angezweifelt. Aus dem Bau von *Citellus pygmaeus* Pall. (Umgebung von Stalingrad) besitzen wir 2 Ex. von *Aleochara parvicornis* Fauv. Grosse Augen, die fast die ganze Kopfseite einnehmen, sind nur dem Männchen eigen, das Weibchen besitzt gewöhnliche Augen, und keine Merkmale gestatten es uns, sie von anderen Polychara-Arten, in eine besondere Untergattung zu trennen. Obwohl wir die weitere Evolution der nidikolen Arthropoden in der Richtung der Spezialisation verschiedener Arten zu bestimmten Wirten, parallel zur Phylogenie der letzteren, prinzipiell für möglich halten, wollen wir daraufhin weisen, dass viel öfter der Übergang und die Anpassung von nahen terrikolen oder mikrokavernikolen Arten zur nidikolen Lebensweise voneinander unabhängig stattfindet, wobei durch die natürliche Zuchtwahl bei der eliminierenden Wirkung der gleichen (klimatischen, edaphischen und biotischen) Faktoren des Mediums, bei ihnen konvergent ähnliche Merkmale entstehen, die den Systematiker oft zu Missverständnissen führen.

Aleochara (Polychara) citellorum, sp. n.

Schwarz, glänzend, Flügeldecken braunrot, an der Basis am Schildchen etwas angedunkelt, Fühlerbasis, Taster und Beine gelbbraun, die Hinterränder der Ventralsegmente und die Spitze des Abdomens rötlich.

Kopf gross, wenig schmäler als das Halsschild, dicht und deutlich punktiert. Fühler schlank, zur Spitze mässig verdickt, das 5-te Glied schwach quer, die vorletzten um 1/3 breiter als lang. Halsschild kaum schmäler als die Flügeldecken, am Hinterrande vor den Hinterecken kaum merkbar ausgebuchtet, sehr dicht und massig fein punktiert und wie der Kopf braun behaart. Flügeldecken so lang, wie das Halsschild, am Hinterrande nicht ausgebuchtet, sehr dicht, manchmal sogar fast zusammenfliessend punktiert und gelblich behaart. Hinterleib auf den vorderen Dorsalsegmenten gleichmässig dicht und fein, auf der Hinterhälfte der hinteren viel weitläufiger punktiert, und dunkel behaart, auf den Ventralsegmenten dicht punktiert und gelblich behaart. Die Hinterbeine lang und schlank, die Hintertarsen so lang, wie die Hinterschienen. Länge 4 mm.

Transbaikalien. In dem Bau von *Citellus dauricus*.

Durch die Bildung der Fühler und Beine sollte diese Art in der Untergattung *Rheochara* Muls. Rey ihren Platz finden, aber durch mehrere Merkmale ist sie mit *sanguinea-fumata*-Gruppe verwandt.

Aleochara (Polychara) jacobsoni, sp. n.

Schwarz, Flügeldecken ziegelrot, am Schildchen etwas angedunkelt, die Spitze der Mandibeln, die Basis der braunen Fühler, Taster, Beine und die Hinterränder der Ventralsegmente des Abdomens bräunlichrot.

Kopf gross, etwas schmäler als das Halsschild. Fühler zur Spitze mässig verdickt, aber plump, das 5. Glied kaum länger als breit, das 6. schwach quer, die vorletzten Glieder wenig breiter als lang. Halsschild schwach quer, kaum schmäler als die Flügeldecken, wie der Kopf matt glänzend, sehr fein, seicht und ziemlich dicht punktiert und

kurz dunkelbraun behaart, zwischen den Punkten sehr fein und schwer sichtbar chagriniert. Die Flügeldecken kaum kürzer als das Halsschild, fein und dicht punktiert und gelb behaart, am Hinterrande vor den Hinterecken schwach ausgerandet. Abdomen nach hinten verengt, mit hoch aufgebogenem abgesetztem Seitenrande, stark glänzend, auf den vorderen Dorsalsegmenten gleichmässig ziemlich fein und dicht, hinten viel weitläufiger punktiert und dunkelbraun behaart. Beine sehr lang und schlank, besonders das hintere Paar, die Hintertarsen fast so lang, wie die Hinterschienen. Beim ♂ ist der Hinterrand des 6-ten Ventralsegments doppelbuchtig und in der Mitte in eine stumpfe Spitze ausgezogen. Länge: 3.4 — 3.7 mm.

Kasakstan und Turkmenien. In den Bauen von *Spermophilopsis leptodactylus* und *Rhombomys opimus*.

Mit *Aleochara rutilipennis* Kr. (*sareptana* Sols.) verwandt, der sie auch in der Färbung sehr ähnlich aussieht, unterscheidet sich von ihr ausser der Form der Fühler und Beine durch kleinere Grösse, kurze dunkelbraune Behaarung am Kopf und Halsschild, Punktierung des Körpers und Form des 6-ten Ventr alsegments beim Männchen.

Zootomisches Institut
der Universität Leningrad.

Eingegangen
d. 23. II. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] Max Bernhauer, Verhandl. zool.-botan. Ges., Wien, LI, 1901, SS. 430—506. [2] L. Falcoz, Annal. Soc. Linn. Lyon, t. 61, 1914, p. 59—245. [3] F. Zumpt, Entom. Jahrb., 37 Jahrg., 1928, S. 168—176 + Tabelle.

ЗООЛОГИЯ

Б. А. ЗЕНКОВИЧ

О ЗАРОДЫШАХ КИТОВ*

(*Представлено академиком С. А. Зерновым 14 III 1935*)

В виду того, что вопрос размножения китов играет огромную роль в изучении их биологии и учитывая необходимость освещения тех небольших данных, которые получены за время работы I Советской китобойной флотилии, мы вкратце изложим результаты вскрытий и измерений беременных маток и зародышей и сделаем выводы, которые у нас сложились при проработке этого материала.

Вопросы размножения и период его, — на каком году и при достижении какой величины киты достигают половой зрелости, — имеющие, помимо чисто научного, большое хозяйственное значение, начинают проясняться только в последнее время, и поэтому каждый, даже небольшой вклад может принести несомненную пользу.

В нашем распоряжении имеются материалы по 45 измерениям беременных маток и зародышей различных видов китов. Из этих 45 китов 30 было самок финвала (*Balaenoptera physalus* Lin.), 7 самок горбача (*Megaptera nodosa* Bonn.), 3 самки серого калифорнийского кита (*Rhachianectes glaucus* Cope), 2 — синего кита (*Balaenoptera musculus* Lin.), 2 сейвала или ивасевых кита (*Balaenoptera borealis* Lesson) и 1 самка боттленоса (*Hyperodon rostratus* Pon.).

Результаты наших измерений и подсчетов мы даем в виде таблиц. Все измерения производились на палубе китобойной базы „Алеут", куда киты вытягивались по слипу; измерения производились мерной лентой, разделенной на сантиметры. Вычисления возраста зародышей,

* Из материалов научно-исследовательской работы на китобойной базе „Алеут" в 1932, 1933 и 1934 гг.

а отсюда и времени спаривания китов, проводились по методу, предложенному Хинтоном и Баррет-Гимильтоном (Martin A. C. Hinton and Major Barret Hamilton, British Museum, 1613—1914) и примененному норвежским исследователем доктором Ристингом в его работе „Whales and Whale Foetuses".

Основные моменты этого метода заключаются в следующем:

1. Беременность длится 360 дней, причем развитие зародыша в 1-й период утробной жизни должно итти медленнее, чем в последний.

2. Зародыш при рождении имеет определенную длину.

3. Возраст зародыша, при котором можно различить его пол, равен 60 дням, при длине его в 10 см.

4. В следующие 30 дней зародыш растет интенсивнее, достигая за 90 дней длины, условно принятой для каждого вида в зависимости от величины, которой может достичь этот вид вообще.

5. После 90 дней рост зародыша идет равномерно, и ежедневный прирост его $= \frac{L-l}{270}$, где L — длина зародыша при рождении, l — длина 90-дневного зародыша и 270 — количество дней до полного развития и рождения.

Нам кажется, что эти положения достаточно близки к истине, чтобы ими оперировать и делать некоторые выводы. Кстати отмечу, что ни одного случая обнаружения многочисленных, двух и более, зародышей у нас не было; не было также случая обнаружения зародыша в кормящей матке. Отмечено несколько случаев, наводящих на подозрение, что самка в момент агонии, а возможно и при буксировке в штормовую погоду, могла выкинуть сформировавшийся зародыш. Такие положения допускает и Ристинг.

За три года промысла нашей китобойной флотилией было добыто 138 самок финвала, из них 30, или 21.7%, беременных; неполовозрелых, не достигших 18 метров длины, было (за исключением одного случая, о котором скажем далее) 30, или 21.7%.

Размеры беременных самок вполне нормальны: самый большой размер 22 м, самый малый 18.1 м.

Ристинг считает, что в северных морях самки финвала достигают зрелости, имея длину 17 м. Американские авторы указывают, что финвалы менее 50 фут (15 м 25 см) не половозрелы. Вместе с тем ряд исследователей считает, что наиболее благоприятное время для беременности финвалов когда длина их превышает 18 м. Мы также принимаем за половозрелых самок тех, которые достигли 18 м.

Подсчитывая возраст зародышей, мы принимаем для финвалов следующие положения. Развитие зародыша финвала в первый период утробной жизни идет замедленно, и, имея 60 дней от момента зачатия, он достигает длины в 10 см; для развития до 40 см ему нужно еще 30 дней, в течение которых он подрастает на 1 см ежедневно; новорожденный финвал имеет не менее 6 м длины; считая развитие после 90 дней равномерным, срок беременности — 360 дней, имеем на остающиеся до 6 м 560 см 270 дней, или скорость ежедневного роста = 2 см. Таким образом зародыши имели от 120 до 350 дней с периодом спаривания от середины октября до конца мая. Число спариваний в октябре — 4, в ноябре — 4, в декабре — 5, в январе — 5, в феврале — 5, в марте — 4, в апреле — 1 и в мае — 2.

В 1933 г. мы наблюдали случаи спаривания финвалов в Камчатском море в июле.

Таблица 1 — Table 1

Зародыши финвала (*Balaenoptera physalus* Lin.).
Fin Whale Foetuses

Время убоя матки Date of capture	Место убоя Place of capture	Длина матери в метрах Length of female in metres	Длина зародыша в метрах Length of foetus in metres	Возраст зародыша в днях Age of foetus in days	Время спаривания Date of mating
9 VI 1934	Камчатское море — Sea of Kamchatka	20.3	1.0	120	9 I 1934
9 VI 1934		20.4	1.5	135	24 I 1934
16 VI 1934		19.8	2.55	197	1 XII 1934
23 VI 1934		20.1	1.1	125	18 II 1934
8 VII 1933		19.7	1.6	150	8 II 1933
13 VII 1933		19.65	1.5	145	18 II 1933
15 VII 1933		19.65	4.05	272	16 X 1932
22 VII 1933		18.1	1.72	156	12 II 1933
14 VIII 1933	Берингово море — Bering Sea	20.8	3.9	265	22 XI 1932
21 VIII 1933		19.48	3.18	229	4 I 1933
22 VIII 1933		19.1	3.8	260	5 XII 1932
23 VIII 1933		19.6	1.56	148	28 III 1933
2 IX 1934	Полярное море — Arctic Ocean	20.0	4.25	282	24 XI 1933
5 IX 1933		21.0	1.75	157	2 IV 1933
6 IX 1933		19.9	2.35	187	3 III 1933
19 IX 1934	Берингово море — Bering Sea	20.3	3.4	240	22 I 1934
20 IX 1934		21.5	4.15	277	17 XII 1933
21 IX 1934		19.8	2.6	200	5 III 1934
25 IX 1934		20.1	3.55	247	21 I 1934
4 X 1934	Камчатское море — Sea of Kamchatka	19.3	5.0	320	18 XI 1933
9 X 1934		19.0	4.5	295	18 XII 1933
9 X 1934		20.7	5.5	345	29 X 1933
12 X 1933		20.5	5.6	350	27 X 1932
15 X 1934		19.5	4.8	310	9 XII 1933
18 X 1934		19.8	5.75	357	26 X 1933
20 X 1934		22.0	5.4	340	14 XI 1933
21 X 1934		20.3	3.0	220	15 III 1934
29 X 1934		20.7	4.6	300	2 I 1934
30 X 1932	S — 18°49′9″, L — 108°33′3″	14.1	1.85	162	21 V 1932
31 X 1934	Камчатское море — Sea of Kamchatka	19.5	2.0	170	14 V 1934

Таблица 2 — Table 2

Зародыш синего кита (*Balaenoptera musculus* Lin.).
Blue Whale Foetuses

Время убоя матки Date of capture	Место убоя Place of capture	Длина матери в метрах Length of female in metres	Длина зародыша в метрах Length of foetus in metres	Возраст зародыша в днях Age of foetus in days	Время спаривания Date of mating
23 VI 1933	Камчатское море — Sea of Kamchatka	26.5	1.25	117	26 II 1933
30 VII 1933	Камчатское море — Sea of Kamchatka	24.65	4.0	217	28 XI 1933

Таблица 3 — Table 3

Зародыши сейвала (*Balaenoptera borealis* Less.).
Sei Whale Foetuses

Время убоя матки Date of capture	Место убоя Place of capture	Длина матери в метрах Length of female in metres	Длина зародыша в метрах Length of foetus in metres	Возраст зародыша в днях Age of foetus in days	Время спаривания Date of mating
13 VII 1933	Камчатское море — Sea of Kamchatka	15.3	2.02	194	27 XII 1932
23 VII 1933	Камчатское море — Sea of Kamchatka	14.3	1.0	132	11 III 1933

Таблица 4 — Table 4

Зародыши серых китов (*Rhachianectes glaucus* Cope).
Californian Grey Whale Foetuses

Время убоя матки Date of capture	Место убоя Place of capture	Длина матери в метрах Length of female in metres	Длина зародыша в метрах Length of foetus in metres	Возраст зародыша в днях Age of foetus in days	Время спаривания Date of mating
8 VIII 1934	Полярное море — Arctic Ocean	13.8	1.7	174	11 II 1934
9 VIII 1934	Полярное море — Arctic Ocean	13.5	1.72	175	11 II 1934
13 VIII 1934	Полярное море — Arctic Ocean	13.2	1.76	178	12 II 1934

Таблица 5 — Table 5

Зародыши горбача (*Megaptera nodosa* Bonn.).
Humpback Whale Foetuses

Время убоя матки Date of capture	Место убоя Place of capture	Длина матери в метрах Length of female in metres	Длина зародыша в метрах Length of foetus in metres	Возраст зародыша в днях Age of foetus in days	Время спаривания Date of mating
30 V 1934	Камчатское море — Sea of Kamchatka	14.25	0.38	95	24 II 1934
17 VIII 1933	Берингово море — Bering Sea	11.5	1.52	163	7 III 1933
18 VIII 1933	Берингово море — Bering Sea	14.75	1.31	150	21 III 1933
22 VIII 1933	Берингово море — Bering Sea	14.4	1.62	170	5 III 1933
27 VIII 1933	Берингово море — Bering Sea	13.1	1.50	165	15 III 1933
9 IX 1933	Полярное море — Arctic Ocean	13.38	1.05	135	27 IV 1933
20 IX 1933	Берингово море — Bering Sea	13.7	1.10	138	5 V 1933

Выводы наши в основном не расходятся с выводами Ристинга.

1. Финвалы северной части Тихого океана могут спариваться в любое время года и даже в субарктических водах.

2. Значительное большинство спариваний все же происходит в теплых и умеренных водах.

3. Большинство спариваний китов, приходящих в наши воды, происходит в октябре, ноябре, декабре, январе, феврале и марте.

4. Половой зрелости самки финвала достигают в конце 2-го года жизни, имея длину не менее 18 м.

5. Бывают однако редкие исключения, когда самка финвала спаривается в конце 1-го или начале 2-го года жизни.

6. Новорожденный финвал имеет не менее 6 м длины.

7. Самки финвала рождают один раз в 2 года.

Всего было добыто 3 самки синего кита, из них 2 с зародышами, все половозрелые. По Ристингу синие киты менее 22 м (70 фут) редко участвуют в размножении. Наши экземпляры превышали этот минимум. Одна из беременных самок достигла почти рекордной для северных морей величины в 26.5 м. Наибольший известный для Севера размер синего кита — 27.5 м, в Антарктике — свыше 33 м.

Подсчитывая возраст зародышей синего кита, мы принимаем следующие положения. Развитие зародыша синего кита, также как и финвала, в первый период утробной жизни идет замедленно; 10-сантиметровые зародыши настолько развиваются, что уже можно определить их пол, и время такого развития принимается в 60 дней; 50 см зародыш достигает в 90 дней; новорожденный синий кит имеет не менее 8 м; считая развитие после 90 дней равномерным, срок беременности 360 дней, мы имеем на остающиеся до 8 м 750 сантиметров 270 дней, или же скорость ежедневного роста равна 2.8 см.

Таким образом наши два зародыша имели: один 117 дней, а второй 217. Спаривание в первом случае произошло 26 II 1933 г. и во втором 23 XI 1932 г., в теплых или умеренных водах.

Материал чрезвычайно скуден, но все же можно отметить, что период размножения у синего кита значительно растянут. Ристинг считает, что синие киты, также как и финвалы, могут спариваться в любое время года.

Всего было убито 2 самки сейвала, обе беременные. Величина их нормальная, так как известно, по Андрузу, что средний размер сейвала около 13 м.

При подсчете возраста зародышей сейвала мы принимаем следующие положения. 10-сантиметровый зародыш имеет 60 дней утробной жизни; для достижения следующих 20 см нужно еще 30 дней; средняя длина новорожденного сейвала равна 4.8 м; по достижении 30 см рост продолжается равномерно, т. е. в день зародыш вырастает на $\frac{450}{270} = 1.66$ см.

Подсчет показывает, что первый зародыш имел 194 дня, время спаривания 29 XII 1932 г.; второй — 132 дня, время спаривания 11 III 1933 г.

В этих двух случаях спаривание произошло в теплых водах.

Всего было добыто 24 самки серого кита; из них 3 беременных и 2 неполовозрелых. Самая большая самка достигала рекордной для этого вида длины — 15 м. Период беременности этого вида определен более точно, чем у других китов, вследствие регулярной миграции их вблизи берегов и рождения детенышей и спаривания в бухтах и лагунах южных побережий Калифорнии и Кореи. Наблюдения Андруза, Скаммона и Мелсома говорят за то, что самки серого кита достигают половой зрелости в возрасте немного более одного года. Средний размер новорожденного около 480—500 см.

Подсчет возраста зародыша серого кита мы приводим точно так же, как подсчет зародыша сейвала. Результаты показывают, что спаривание произошло в период между 11 и 12 февраля, таким образом близко подходя к срокам, указываемым Скаммоном и Андрузом (вторая половина января).

Всего было добыто 39 самок горбатого кита, из которых только 7 было беременных (18%). Горбачи, после серых китов, являются наиболее постоянными в выборе путей ежегодных миграций. Поэтому, казалось бы, измерение их зародышей должно было бы дать верное представление о темпе роста этого вида. Но Ристинг отмечает, что „собранный материал мало что говорит".

Все же попытаемся вычислить, хотя бы очень приблизительно, возраст зародышей и время спаривания.

Для горбатого кита мы приняли те же рассчеты, что для сейвала и серого, несмотря на то, что нам известно мнение Лилли, что длина новорожденного горбача около 15 фут (4 м 57 см). Мы принимаем длину новорожденного горбача в 4 м 80 см, так как считаем, что новорожденный горбач вряд ли меньше новорожденного серого, тем более, что, как известно из литературы, самки горбача достигают свыше 17 м.

По нашему подсчету спаривание горбачей наших морей падает на март в основном и происходит в теплых водах.

Зародыш боттленоса (*Hyperoodon rostratus* Pontop.) был добыт у одной беременной из пяти убитых самок боттленоса. Беременная самка достигала 10 м 95 см, длина зародыша — 1.5 м. О зародыше боттленоса мы никаких выводов не делаем, так как своего материала и наблюдений у нас недостаточно, а литературный материал, имеющийся в нашем распоряжении, тоже скуден и говорит мало. Капитан Грей упоминает лишь о том, что он извлек из 29-футовой (8 м 85 см) самки 10-футового (3 м 05 см) зародыша.

Резюмируем полученные данные:

1. Усатые киты наших побережий Тихого океана в основном размножаются и спариваются в теплых и умеренных водах.

2. У всех полосатиков (*Balaenoptera* и *Megaptera*) половозрелость у самок наступает в конце второго года жизни.

3. Бывают исключения из этого общего правила, когда половозрелость наступает в конце первого, в начале второго года (финвал), но они редки.

4. Сроки спаривания у всех усатых китов (за исключением серого кита) значительно растянуты и возможны во всякое время года.

5. Наши наблюдения говорят за то, что финвалы спариваются в июле, в Камчатском море.

6. Для получения более точных данных необходимо сотрудничество с американскими и японскими научными работниками, освещающими китобойный промысел этих стран.

Тихоокеанский
институт рыбного хозяйства.
Владивосток.

Поступило
14 III 1935.

ZOOLOGY

ON WHALE FOETUSES*

By B. A. ZENKOVIČ

(*Communicated by S. A. Zernov, Member of the Academy, 14. III. 1935*)

As the problem of the reproduction of whales is a very important one in the study of their biology and as it is necessary to throw some light on the scant data collected during the work on the 1st Soviet Whaling fleet, we shall briefly set forth the results of dissections and measurements of pregnant females and their foetuses and then give some conclusions we have arrived at during our work on this material.

Problems of reproduction and its seasons (at what age and on the attainment of what size do whales reach the reproductive age) are not only of purely scientific interest but also of great economic importance. But these problems became an object of study only quite recently, and therefore every even soever small an addition to our knowledge is of undoubted value.

We have at our disposal data of 45 measurements of pregnant females and their foetuses of various whale species: 30 fin whales (*Balaenoptera physalus* Lin.), 7 humpback whales (*Megaptera nodosa* Bonn.), 3 Californian grey whales (*Rhachianectes glaucus* Cope), 2 blue whales (*Balaenoptera musculus* Lin), 2 sei whales (*Balaenoptera borealis* Lesson), and 1 bottlenose whale (*Hyperoodon rostratus* Pon.).

The results of our measurements and calculations are tabulated above (see Tables 1—5, pp. 339—340).

All the measurements were effected on the deck of the pelagic whaler „Aleut", where the whales were hauled up a slip; meauserements were made with a tape divided into centimetres. The age of the foetuses and hence the dates of mating were computed after the method proposed by Martin A. C. Hinton and Major Barret Hamilton (British Museum, 1913—1914) and used by the Norwegian investigator Dr S. Risting in his work „Whales and Whale Foetuses", 1928.

This method is based on the following assumptions:

1. The period of gestation is 360 days, and the development ot the foetus during the 1st period of embryonic life proceeds slower than during the last.

2. The foetus has a definite length at birth.

3. The age of the phoetus at which its sex may be determined is 60 days, its length being then 10 cm.

4. The foetus grows more vigorously during the next 30 days, attaining by the 90th day a length fixed for each species in accordance with the size that whales of this species can attain in general.

5. The growth of the foetus after the 90th day is uniform, and its daily growth is $\frac{L-l}{270}$, where L is the length of the foetus at birth, l is its length on the 90th day, and 270 is the number of days till full development and birth.

* From data of the research work of the pelagic whaler „Aleut" in 1932, 1933, and 1934.

It seems to us that these assumptions are close enough to the truth and that some conslusions may be based thereon. It should also be noted that we did not discover a single case of two or more foetuses in one female, or of a foetus in a suckling female. Several cases have been observed which seem to indicate that at the moment of agony and possibly during towing in stormy weather a female can produce prematurely a fully developed foetus. Sigurd Risting admits this also.

We shall now summarize the data obtained:

1. Whalebone whales of our Pacific Ocean coasts mate and produce young in the main in warm and temperate waters.

2. Females of all *Balaenoptera* and *Megaptera* attain reproductive age at the end of their second year.

3. There are exceptions to this general rule, when reproduction occurs at the end of the first or the beginning of the second year (fin whales), but they are rare.

4. The mating season of all whalebone whales (excepting the grey whale) is very extended and perhaps continues the whole year round.

5. Our observations show that fin whales mate in July in the Sea of Kamchatka.

6. For the purpose of collecting more accurate data, cooperation is necessary with American and Japanese scientific workers engaged in studying the whaling industries of their countries.

Pacific Ocean Institute
of Fisheries. Vladivostok.

Received
14. III. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] R. C. Andrews, Mem. Am. Mus. Nat. History, vol. I, 1914; vol. I, p. VI. [2] R. Collett, Proc. Zool. Soc. London, vol. 39, pp. 243—265, 1886. [3] D. Gray, Proc. Zool. Soc. London, vol. 35, pp. 722—731, 1882. [4] R. Kellog, Smithsonian Report for 1928, pp. 427—494, Washington, 1929. [5] R. Kellog, The Last Phase in the History of Whaling. [6] D. G. Lillie, Proc. Zool. Soc. London, vol. 63, 1910. [7] D. G. Lillie, British Antarctic („Terra Nova") Expedition 1910. Brit Mus. (Nat. History), London 1915. [8] S. Risting. Whales and Whale foetuses. Statistics of catch and measurement collected from the Norwegian Whalers' Association 1922—1925. Rapports et Procès-verbaux des Réunions, vol. L, 1928, Copenhague. [9] C. M. Scammon, Proc. Acad. Nat. Sci. Philadelphia, № 1, 1869.